



Le dispositif PIRENEA dans l'étude des interactions gaz/grain dans la chimie interstellaire: mise en place d'une procédure expérimentale.

Natacha Bruneleau

► To cite this version:

Natacha Bruneleau. Le dispositif PIRENEA dans l'étude des interactions gaz/grain dans la chimie interstellaire: mise en place d'une procédure expérimentale.. Astrophysique [astro-ph]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2007. Français. NNT: . tel-00262417

HAL Id: tel-00262417

<https://theses.hal.science/tel-00262417>

Submitted on 11 Mar 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Toulouse III - Paul Sabatier
U.F.R. Physique, Chimie, Automatique

THÈSE

présentée au Centre d'Etude Spatiale des Rayonnements

par

Natacha Bruneleau

en vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE TOULOUSE
délivré par l'Université Toulouse III - Paul Sabatier
Discipline: Astrochimie expérimentale

**Le dispositif PIRENEA dans l'étude des interactions
gaz/grain dans la chimie interstellaire:
mise en place d'une procédure expérimentale.**

Soutenue le 27 Septembre 2007 devant la commission d'examen composée du:

Pr	Adam	Walters	Président
Dr	Christine	Joblin	Directeur de thèse
Dr	André	Canosa	Rapporteur
Dr	Joëlle	Mascetti	Rapporteur
Pr	Thierry	Chiavassa	Rapporteur
Pr	Jean-Claude	Tabet	Examineur

À ma famille,

À Ludovic,

Remerciements

Depuis le début de mon travail de recherche sur le projet PIRENEA, j'ai eu la chance de côtoyer des personnes d'une rare qualité professionnelle et surtout humaine. L'aboutissement de mes travaux leur doit beaucoup et je tiens à les remercier ici.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma reconnaissance à Christine qui m'a offert la possibilité de réaliser ma thèse. Sa disponibilité, son expertise et sa rigueur technique et scientifique m'ont beaucoup apporté et ont fortement contribué à la réussite de l'ensemble de mon travail. Pour avoir partagé son bureau pendant ces trois dernières années, j'ai également pu profiter de son humour détonnant et de sa bonne humeur. Merci Chef.

Cette thèse est avant tout le fruit d'un travail d'équipe puisqu'elle est intimement liée au dispositif PIRENEA. Mille mercis donc à Michel pour ces nombreuses explications, à Patrick pour son aide précieuse lors des calibrations de pressions, à Loïc pour son soutien de tous les jours mais fais-moi plaisir: "Range ton bureau" et à Anthony le petit nouveau, pour sa curiosité et son entrain. J'ai pris également beaucoup de plaisir à travailler avec des filles (oui, je commençais à me sentir seule parmi tous ces hommes :p): Aude et Francesca pour leur gentillesse et leur jovialité. Au passage, un grand merci à la mama de Francesca pour ses lasagnes, c'était un vrai délice !!!

Je voudrais également remercier l'ensemble des membres de mon jury: Adam le président, André, Joëlle et Thierry mes rapporteurs et enfin, Jean-Claude mon invité d'honneur pour m'avoir appris tout ce que je sais sur la spectrométrie de masse. Vos remarques et commentaires m'ont permis d'une part d'améliorer grandement ce mémoire mais également d'élargir mon travail en m'orientant vers de nouvelles directions.

Cette thèse a été financée par le Fonds Social Européen et n'aurait jamais vu le jour sans le travail d'Amelle et de Christophe. Merci à vous.

Un grand merci aussi à Pierre pour m'avoir soutenu auprès de l'école doctorale. You are the best !!!

Je souhaite également remercier Dominique pour ses performances en mathématiques et en informatique mais je voudrais avant tout m'excuser pour avoir kidnappé Christine jusqu'à des heures très tardives ;p.

Je salue également le CESR et plus particulièrement l'ensemble du département Univers Froid: Martin le playboy, Manue (Mr Mac), Mamie Isa, Claudius, Éli Chouragui, Alain the crooner, Céline, Étienne, Laurent la bouclette... pour son accueil et son accompagnement dans le monde mystérieux de l'astrophysique.

Je tiens également à remercier toutes les personnes (informaticiens, administratifs, techniciens, femmes de ménage...) qui dans l'ombre s'occupent d'améliorer notre petit confort d'un coup de baguette magique. Un merci tout particulier à Doloche pour son professionnalisme et sa bonne humeur ainsi qu'à Gilbert le roi du poster.

Enfin, au cours de ces années, j'ai eu le plaisir de côtoyer une bande de joyeux lurons qui ont égayés mes journées et mes soirées de leurs blagues, de leur sourire ou de leur simple présence: Mes nombreux enfants du CESR: Yaya, Philippe, Pat, Matt, Erwan, Pierrick, The Denis, Khalil, Gilou, Wiwi, Martin, Nadège, Béné ; Les adeptes de la troisième mi-temps: Pierre, Lio, Sylvain, Mika, Nico et les "stagiaires" ; et pour finir les petits nouveaux Jonathan (l'alsacien), Ayub (le danseur), Baptiste (le joueur de trombone), le grand Robert (désolé, j'ai pas pu résister), Maxou (textoman) et Damien.

Et pis, ya les autres, vous savez ceux qui, sur un coup de tête, deviennent les Campioni del mondo du foot (oui, parce qu'au rugby, ils font moins les malins) et du coup on les retrouve partout. Si l'invasion italienne est arrivée jusqu'à la présidence, elle a commencé au CESR. Une colonie s'y est aujourd'hui installée: à commencer par Giuliano, Giacomo, puis s'ensuivit ma chérie du coeur, le gnome, Flash Matteo & Mauro, Mitico.

Mes remerciements vont aussi à mes ami(e)s d'ici et d'ailleurs, qui m'ont rappelé quand il le fallait, qu'il y a autre chose dans la vie que la thèse. Un gros câlinou donc à Casper (mon petit rayon de soleil), Ludo (le papa chanteur), Bébert chérie, Mr Météo, mon confident Mathias (pour les tea break) et sa moitié (coin-coin), Luccio (mon pote de ciné), Cricrounet (mon pote de picole), ma Rominette, mon Denis, Oliver,

Rudolph, Titi, Boudin blanc, Natalia Budimirich (vive le téléphone) et ses parents (Bibifoc & Le parrain), Sakino (le soleil du labo), les Gromollyonnais, Dr Potatoes, Tarama, Kitekat, Anion et leur lignée :p, Diminou, Rémi sans famille, Filiz (fais moi la bise) et Mr Patate, ma Nanou, So, les Fromy's, Willow et Jojo, Debby qui m'a appris qu'il ne fallait ni juger les gens à leur couleur de cheveux ni aux poids de leurs bagages (t'es blonde mais tu peux comprendre :p). Pour Zia, j'ai trouvé la solution: mets-la dans ta valise avec un peu de chance, elle se perdra :p. Je t'embrasse. Une pensée chaleureuse pour mon Doudou (le roi du surf) qui va bientôt soutenir. Courage, c'est la fin. Merci pour votre soutien.

Enfin, je tiens à remercier "la familia":

Merci à la famille Jabeur pour tout ce que vous avez fait pour moi et même si je ne vous appelle pas très souvent vous avez toujours une place particulière dans mon...téléphone !!!

Ma Ninie, merci pour ta joie de vivre communicative et surtout pour ton amitié à l'épreuve du temps.

Merci du fond du cœur à mes parents pour le soutien sans faille qu'ils m'ont apporté tout au long de mes études ainsi que dans ma vie personnelle.

Une pensée à mon papy qui nous a quittés, à ma mamie que j'adore, et à Christiane qui nous a rappelé combien la vie était précieuse et qu'il fallait se battre pour elle.

À toi mon frère, malgré les regrets de n'avoir pu partager avec toi autant de choses que j'aurais aimées, je t'aime comme tu es.

À mes soeurs, non malheureusement, je n'en ai pas mais si ça avait été le cas: "oh oh ce serait le bonheur...".

Le mot de la fin revient bien sûr à ma bestiole poilue, Indie toujours présente à mes côtés pour le meilleur et pour le pipi.

À toutes ces personnes qui m'ont accompagné pendant ces dernières années et à toutes celles que j'oublie, je n'aurai qu'un mot:

... MERCI ...

Table des matières

Remerciements.....	7
Table des Matières.....	11
Liste des figures.....	15
Liste des tableaux.....	17
 Chapitre I.....	 19
Contexte de recherche.....	19
<i>1.1 Physico-chimie interstellaire.....</i>	<i>20</i>
1.1.1 La matière interstellaire.....	20
1.1.2 Les grains de poussière	22
1.1.3 Chimie interstellaire.....	25
<i>1.2 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques.....</i>	<i>27</i>
1.2.1 Origines multiples des PAH.....	27
1.2.2 Quelques propriétés des PAH.....	28
<i>1.3 Études expérimentales des propriétés des PAH.....</i>	<i>30</i>
1.3.1 La méthode SIFT.....	30
1.3.2 La méthode CRESU.....	31
1.3.3 La technique FTICR.....	31
1.3.4 Bilan des réactions PAH/gaz.....	32
<i>1.4 Les objectifs de la thèse.....</i>	<i>33</i>
 Chapitre II.....	 35
L'expérience PIRENEA.....	35
2.1 Naissance d'un projet, d'une équipe.....	36
2.2 Les spécificités de PIRENEA.....	38
2.3 Principe et description du dispositif expérimental.....	43
2.3.1 Description du FTICR PIRENEA.....	43
2.3.1.1 De la préparation d'un échantillon à la production des ions.....	43
2.3.1.2 La cellule ICR.....	45
2.3.2 Piégeage et mouvement des ions dans la cellule.....	46
2.3.3 Excitation et détection des ions.....	48
2.3.3.1 Principe général de l'excitation/détection.....	48
2.3.3.2 Types d'excitation.....	49
2.3.3.3 Rayon de giration.....	49
2.3.3.4 Détection des ions.....	51
2.3.4 Performance du piège.....	52
2.3.4.1 Limite du nombre d'ions.....	52
2.3.4.2 Résolution et précision en masse.....	52
2.3.4.3 Gamme de masse.....	53
2.4 Exemple d'une séquence réactionnelle.....	53
2.4.1 Type d'expériences réalisées.....	53
2.4.2 Séquence réactionnelle.....	54

Chapitre III.....	57
Étalonnage et modélisation de l'injection de gaz.....	57
3.1 Objectifs.....	58
3.1.1 Optimisation de l'injection de gaz pour limiter la condensation.....	58
3.1.2 Quantification de la densité de gaz dans la cellule ICR de PIRENEA.....	59
3.2 Description de l'interface chimie.....	60
3.3 Théorie sur les gaz et écoulements.....	62
3.3.1 Théorie cinétique des gaz.....	62
3.3.2 Rappels des différents régimes d'écoulements.....	64
3.4 Conductances et débits du système d'injection.....	66
3.4.1 Généralités sur le calcul des conductances.....	66
3.4.2 Formules en régime moléculaire.....	66
3.4.3 Conductances du système d'injection. Cas de N ₂	67
3.4.4 Qualification du système d'injection de PIRENEA. Cas général.....	69
3.5 Mesures et calibration de pressions.....	71
3.5.1 Jauges et vannes: principe de fonctionnement et limites.....	71
3.5.2 Régimes d'injection de gaz.....	73
3.5.3 La jauge de Penning.....	74
3.5.3.1 Principe.....	74
3.5.3.2 Étalonnage.....	75
3.5.3.3 Calibrations pour les mesures de pressions.....	76
3.5.3.4 Calibration relative des jauges.....	77
3.5.3.5 Effet du champ magnétique.....	77
3.5.3.6 Caractérisation de la pression dans les différentes configurations.....	78
3.5.3.7 Récapitulatif.....	79
3.5.4 Synthèse et analyse des résultats.....	80
3.5.4.1 Évolution des temps de montée et de descente en pression en fonction de T.....	80
3.5.4.2 Effet du gaz et de la température.....	81
3.5.4.3 Voie gaz tampon.....	86
3.5.5 Modélisation.....	87
3.6 Synthèse des résultats.....	90
Chapitre IV.....	91
Une nouvelle méthode de calibration de pressions basée sur l'amortissement des transitoires.....	91
4.1 Motivations et choix de la méthode.....	92
4.1.1 Processus responsables de la perte du signal au cours du temps.....	92
4.1.1.1 Atténuation du mouvement cyclotronique.....	92
4.1.1.2 Déphasage du mouvement cyclotronique.....	93
4.1.2 Études menées pour comprendre et minimiser ces processus.....	94
4.1.2.1 Cas d'un ion unique.....	94
4.1.2.2 Cas d'un nuage d'ions.....	94
4.1.2.3 Cas de plusieurs nuages d'ions.....	95
4.2 Le modèle de Guan et al. (1997).....	96
4.2.1 Le modèle de Langevin.....	96
4.2.2 Le modèle des sphères dures.....	97
4.3 Acquisition et traitement des données.....	98
4.3.1 Déroulement d'une expérience typique.....	98
4.3.2 Détermination expérimentale du facteur d'amortissement, $1/\tau$	99
4.3.2.1 Mise en évidence du phénomène de déphasage dans PIRENEA.....	99
4.3.2.2 Extraction du facteur d'amortissement.....	99

4.3.2.3 Exemple: cas de l'eau.....	101
4.4 <i>Présentation des résultats expérimentaux</i>	101
4.4.1 Influence du gaz à 300 K.....	101
4.4.1.1 Loi du facteur d'amortissement à 300 K pour différents gaz.....	101
4.4.1.2 Incertitudes sur la mesure.....	103
4.4.2 Effet de la température sur k_{coll} et $f(\omega)$	104
4.5 <i>Interprétation des résultats</i>	104
4.5.3 Comparaison avec les résultats expérimentaux avec le modèle HS.....	104
4.5.4 Utilisation du facteur $1/\tau$ pour mesurer la densité.....	106
4.6 <i>Synthèse des résultats</i>	109
Chapitre V	111
Étude de la réactivité du coronène et de ses dérivés déshydrogénés avec H₂O	111
5.1 <i>Procédure expérimentale</i>	112
5.1.1 Expériences de photodissociation: espèces C ₂₄ H _n ⁺ (n = [0;12]).....	112
5.1.2 Première expérience de réactivité avec H ₂ O dans PIRENEA.....	114
5.1.3 Analyse des résultats.....	115
5.2 <i>Présentation des résultats expérimentaux</i>	117
5.2.1 Cinétique à 300 K.....	117
5.2.2 Cinétique à 35 K.....	118
5.2.3 Effet de la température sur la réactivité.....	119
5.2.4 Incertitudes sur la mesure.....	120
5.3 <i>Interprétation des résultats</i>	121
5.3.1 La théorie du complexe activé.....	121
5.3.2 Modélisation du chemin réactionnel par les calculs théoriques.....	122
5.3.2.1 Surfaces de potentiels théoriques.....	122
5.3.2.2 L'énergie relative de collisions.....	123
5.4 <i>Bilan: procédure pour l'étude des réactions ion/molécule dans PIRENEA</i>	124
Chapitre VI	127
Conclusion générale et perspectives	127
6.1 <i>Contexte de recherche</i>	127
6.2 <i>Rappels des objectifs</i>	128
6.3 <i>Résumé des principaux résultats</i>	129
6.4 <i>Perspectives de travail</i>	130
Annexe A: Abaque à points alignés	133
Annexe B: Aspects théoriques des réactions ion/molécule en phase gazeuse	135
Annexe C: Calculs des rayons caractéristiques dans le modèle des sphères dures	143
Annexe D: Généralités sur les calculs DFT	145
Sigles et Abréviations	149
Unités et Constantes Physiques	151
Références Bibliographiques	153

Liste des figures

Figure 1.1: Liste des molécules détectées en phase gazeuse dans le MIS.....	21
Figure 1.2: Courbe d'extinction du milieu diffus du visible à l'UV avec la contribution des différentes populations de grains: PAH, VSG et BG.....	23
Figure 1.3: Spectre d'émission des différentes populations de grains: PAH, VSG, et BG.....	23
Figure 1.4: Spectres d'AIB mesurés dans trois sources interstellaires d'excitation UV différente avec l'instrument SWS du satellite ISO.....	24
Figure 1.5: Spectre SWS (2.5 - 18 μm) de la protoétoile RAFGL7009S.....	26
Figure 1.6: Sources possibles des PAH sur Terre.....	27
Figure 1.7: Structures moléculaires de PAH représentatifs.....	29
Figure 2.1: Historique de PIRENEA.....	37
Figure 2.2: Photos du dispositif expérimental PIRENEA.....	39
Figure 2.3: Schéma de principe du dispositif expérimental PIRENEA.....	40
Figure 2.4: Cible et porte-cible avec un dépôt jaunâtre de coronène.....	44
Figure 2.5: Pièges à ions de différentes géométries.....	45
Figure 2.6: Photographie de la cellule ICR de PIRENEA.....	46
Figure 2.7: Schéma de la cellule ICR.....	47
Figure 2.8: Récapitulatif des mouvements d'un ion piégé dans une cellule ICR.....	48
Figure 2.9: Schéma du (a) mouvement incohérent des ions converti en (b) mouvement cohérent.....	49
Figure 2.10: Schéma de principe de la cellule de piégeage de PIRENEA.....	51
Figure 2.11: Exemple de séquence réactionnelle réalisée dans PIRENEA.....	55
Figure 3.1: Emplacements 1 et 2 de l'interface chimie. Mesures de pression P_{haut} et P_{bout}	58
Figure 3.2: Interface chimie permettant l'introduction de gaz dans l'enceinte PIRENEA.....	61
Figure 3.3: Rampe de gaz pour effectuer des mélanges et purifier les liquides.....	62
Figure 3.4: Les différents régimes d'écoulement dans une canalisation.....	64
Figure 3.5: Conductance d'un coude.....	66
Figure 3.6: Comparaison des conductances, calculées à partir de mesures de débits, et des données industrielles de la vanne de fuite pour N_2 à 300 K.....	68
Figure 3.7: Qualification du système d'injection de PIRENEA. Cas de N_2 à 300 K sur une voie VG.....	70
Figure 3.8: Pression dans l'enceinte en fonction du temps d'ouverture de VEP.....	72
Figure 3.9: Principe de fonctionnement de la vanne électromagnétique.....	72
Figure 3.10: Exemples de (a) Impulsion (b) Palier.....	74
Figure 3.11: Schéma de principe d'une jauge de Penning.....	75
Figure 3.12: Emplacements des deux jauges de mesures de pression.....	76
Figure 3.13: Calibration relative des deux jauges (IKR60 et IKR70) en fonction de leur position sur la	
Figure 3.12. Mesures effectuées avec N_2 à 300 K.....	77
Figure 3.14: Influence du champ magnétique sur la pression. Mesures effectuées avec He à 300 K.....	78
Figure 3.15: Exploration des différentes configurations: plaque au bout, baffle ou rien. Mesures effectuées avec He à 300 K.....	79
Figure 3.16: Mesure de la pression en position "haut" en fonction de la quantité de gaz injectée: (a) à 300 K (b) à 35 K.....	82
Figure 3.17: Mesure de la pression au niveau du piège (position "bout") en fonction de la quantité de gaz injectée: (a) à 300 K (b) à 35 K.....	83
Figure 3.18: Effet de la température sur la pression au niveau du piège pour un gaz donné avec différents flux de gaz.....	84

Liste des figures

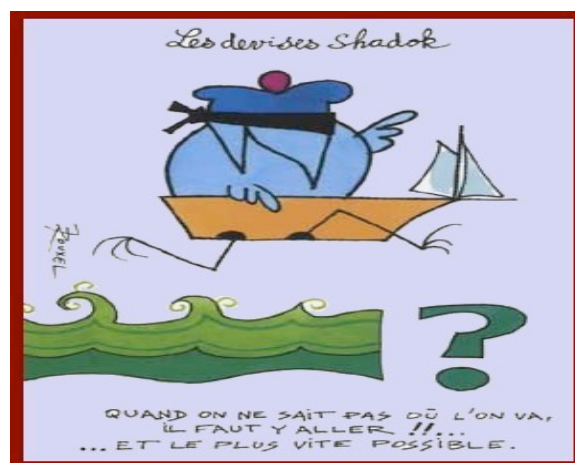
Figure 3.19: Descente en froid. Variation de la pression d'H ₂ O mesurée proche du piège pour différents flux de gaz.....	84
Figure 3.20: Températures sur les écrans cryogéniques proches du piège.....	85
Figure 3.21: Emplacements des capteurs de température proches du piège.....	86
Figure 3.22: Choix du gaz collisionnel (a) VG (b) VGT.....	86
Figure 4.1: Relaxation homogène et inhomogène du mouvement des ions.....	94
Figure 4.2: Profil temporel du mouvement cyclotron des ions simulé par les mécanismes ion/molécule de Langevin et des sphères dures.....	96
Figure 4.3: Procédure expérimentale permettant la détermination du facteur d'amortissement, $1/\tau$. Cas du coronène dans une pression résiduelle d'H ₂ O.....	100
Figure 4.4: Effet de la nature du gaz sur le facteur d'amortissement à 300 K.....	102
Figure 4.5: Erreur sur la mesure du facteur d'amortissement. Cas de l'oxygène à 300 K.....	103
Figure 4.6: Influence de la température sur les amortissements transitoires pour (a) He (b) N ₂ (c) H ₂ O à différentes conditions d'injection.....	105
Figure 4.7: Influence de la température sur k_{coll} et $f(w)$ dans le cas de He.....	107
Figure 5.1: Spectre typique de photodissociation de $^{12}\text{C}_{24}\text{H}_{12}^+$ (m/z 300.094) sous irradiation continue d'une lampe à arc Xe.....	113
Figure 5.2: Exemple d'une cinétique de photodissociation des espèces $\text{C}_{24}\text{H}_n^+$ effectuée sous irradiation continue de la lampe à arc Xe dans PIRENEA.....	113
Figure 5.3: Réactivité du coronène et de ses dérivés déshydrogénés avec H ₂ O.....	114
Figure 5.4: Spectres typiques de réactivité de $\text{C}_{24}\text{H}_{11}^+$ avec H ₂ O à 35 K.....	116
Figure 5.5: Évolution de la distribution des ions avec le temps de réaction à 300 K.....	118
Figure 5.6: Évolution de la distribution des ions avec le temps de réaction à 35 K.....	118
Figure 5.7: Influence de la température sur la pression d'injection d'H ₂ O pour une cinétique de réaction fixée.....	119
Figure 5.8: Influence de la température sur le taux de réaction.....	120
Figure 5.9: Théorie du complexe activé.....	122
Figure 5.10: Surface de potentiels.....	125

Liste des tableaux

Table 1.1: Constantes de réaction PAH/gaz disponibles dans la littérature en fonction de la température et de la méthode utilisée.....	32
Table 3.1: Comparaison des deux configurations de l'interface chimie.....	59
Table 3.2: Récapitulatif des différents régimes d'écoulement d'un gaz.....	65
Table 3.3: Conductances et débits en régime moléculaire.....	67
Table 3.4: Données caractéristiques des éléments constituant l'interface chimie et conductances théoriques globales.....	67
Table 3.5: Facteur correctif à appliquer à la valeur affichée d'une jauge à cathode froide de type IKR70 suivant le gaz injecté.....	76
Table 3.6: Interaction du gaz sur les écrans cryogéniques. Résultats du programme.....	89
Table 4.1: Calcul des constantes théoriques selon les modèles de Langevin et sphères dures à 300 K.....	98
Table 4.2: Comparaison des valeurs extraites pour la constante de vitesse k_{coll} avec le modèle théorique des sphères dures à 300 K.....	106
Table 4.3: Détermination de la densité de gaz dans le piège en utilisant la mesure du taux d'amortissement.....	108
Table 4.4: Calcul du rapport de densité du gaz à 35 et 300 K en utilisant (1) la méthode classique de mesure de pression et (2) l'amortissement du mouvement des ions.....	109

Chapitre I

Contexte de recherche



Sommaire

1.1	PHYSICO-CHIMIE INTERSTELLAIRE.....	20
1.1.1	La matière interstellaire.....	20
1.1.2	Les grains de poussière.....	22
1.1.3	Chimie interstellaire.....	25
1.2	LES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES	27
1.2.1	Origines multiples des PAH.....	27
1.2.2	Quelques propriétés des PAH interstellaires.....	28
1.3	ÉTUDES EXPERIMENTALES DE CHIMIE SUR LES PAH INTERSTELLAIRES.....	30
1.3.1	La méthode SIFT.....	30
1.3.2	La technique CRESU.....	31
1.3.3	La technique FTICR.....	31
1.3.4	Bilan des réactions PAH/gaz.....	32
1.4	LES OBJECTIFS DE LA THESE	33

1.1 Physico-chimie interstellaire

La compréhension de l'évolution de notre Galaxie et plus généralement des galaxies extérieures passe par l'étude du milieu interstellaire (MIS) et des mécanismes physico-chimiques qui se déroulent en son sein, en particulier ceux qui mènent à la formation des étoiles. Le couplage entre les photons des étoiles et la matière interstellaire joue un rôle fondamental dans cette évolution.

1.1.1 La matière interstellaire

La matière interstellaire, loin d'être répartie uniformément, se trouve pour l'essentiel concentrée en nuages de différents types. Les observations du MIS montrent que le gaz interstellaire est présent dans différents états de température et de densité et d'ionisation. Ces derniers permettent de définir les grandes phases du MIS selon que l'hydrogène, composant principal, est sous forme atomique neutre, atomique ionisé ou moléculaire.

On distingue alors:

1. Des régions très chaudes ($T \sim 10^4$ K) et de densité n comprise entre 1 et 10^4 cm^{-3} où l'hydrogène est ionisé par le fort rayonnement UV d'étoiles massives proches.
2. Les nuages diffus: gaz atomique froid ($T \sim 50$ K, $n \sim 50 \text{ atomes/cm}^3$), transparents à la lumière des étoiles, sauf pour certaines bandes d'absorption.
3. Les nuages sombres: gaz moléculaire très froid (10 à 20 K) bloquant la lumière des étoiles et avec des densités d'environ 10^6 atomes/cm^3 . Environ 50 % de la masse du MIS se trouve dans ces nuages qui ne représentent que 0.5 % du volume du MIS. L'interface de ces nuages avec des étoiles jeunes donne lieu à des régions de photodissociation riches en photons UV.

La matière interstellaire comprend du gaz constitué d'atomes, de radicaux, de molécules (cf. Figure 1.1) et des grains de poussière, particules submicroniques qui ne représentent qu'un pourcent de la masse du milieu interstellaire mais absorbent efficacement la lumière UV-visible des étoiles et peuvent jouer également un rôle important dans la chimie.

Number of atoms									
2	3	4	5	6	7	8	≥ 9		
H ₂ 1970 CH 1937 CN 1940 N ₂ 2004 NH 1991 CO 1970 SO 1973 C ₂ 1977 NS 1975 HF 1997 SiS 1975 SiO 1971 AlCl 1987 KCl 1987 HCl 1985 CP 1990 LiH* 1998	H ₃ ⁺ 1996 CH ⁺ 1941 OH 1963 O ₂ 2007 NO 1978 CO ⁺ 1993 SO ⁺ 1992 CS 1971 SH 2000 CF ⁺ 2006 SiN 1992 SiC 1989 AlF 1987 NaCl 1987 FeO 2002 PN 1987 PO 2007	H ₂ O 1969 CH ₂ 1989 C ₂ H 1974 N ₂ O 1994 NH ₂ 1993 C ₂ O 1991 OCS 1971 C ₃ 1988 H ₂ S 1972 HCN 1971 SiCN 2000 c-SiC ₂ 1984 AlNC 2002 NaCN 1994 MgCN 1995	CO ₂ 1989 HDO 1975 HNO 1977 N ₂ H ⁺ 1974 HCO ⁺ 1970 HOC ⁺ 1983 HCO 1976 C ₂ S 1987 SO ₂ 1975 HNC 1973 SiNC 2004 HCS ⁺ 1981 HCP 2007 MgNC 1986 MgCN 1995	C ₂ H ₂ 1989 CH ₃ 2000 C ₃ H 1985 c-C ₃ H 1987 NH ₃ 1968 C ₃ O 1985 HC ₂ N 1991 C ₃ S 1987 H ₃ O ⁺ 1986 H ₂ CO 1969 H ₂ CN 1994 SiC ₃ 1999 H ₂ CS 1973 C ₃ N 1977 HOCO ⁺ 1981 HCNH ⁺ 1986 HNCO 1972 HNCS 1979	CH ₄ 1991 C ₄ H ⁺ 2007 C ₄ H 1978 HCOOH 1971 CH ₂ NH 1973 CH ₂ CN 1988 HC ₃ N 1971 C ₅ 1989 H ₂ CCO 1977 NH ₂ CN 1975 HCCNC 1992 SiC ₄ 1989 H ₂ COH ⁺ 1996 HNCCC 1992 c-C ₃ H ₂ 1985 l-C ₃ H ₂ 1991 SiH ₄ 1984	C ₂ H ₄ 1983 C ₄ H ₂ 2001 C ₅ H 1986 CH ₃ OH 1970 CH ₃ CN 1971 CH ₂ CNH 2006 HC ₄ N 2004 c-H ₂ C ₃ O 2006 CH ₃ NC 1988 NH ₂ CHO 1971 H ₂ CHO 1971 H ₂ CN 1975 HCCNC 1992 SiC ₄ 1989 H ₂ COH ⁺ 1996 HNCCC 1992 c-C ₃ H ₂ 1985 l-C ₃ H ₂ 1991 SiH ₄ 1984	CH ₂ CHCN 1975 C ₆ H ⁺ 2006 C ₆ H 1986 CH ₃ CHO 1973 CH ₃ CCH 1973 CH ₃ NH ₂ 1974 HC ₅ N 1978 c-C ₂ H ₄ O 1997 CH ₂ CHOH 2001	CH ₃ COOH 1997 C ₆ H ₂ 2001 C ₇ H 1997 HCOOCH ₃ 1975 CH ₃ C ₃ N 1984 CH ₂ OHCHO 2000 CH ₂ CHCHO 2004 CH ₂ CCHCN 2006	CH ₃ OCH ₃ 1974 CH ₃ CH ₂ OH 1975 C ₈ H 1996 C ₈ H ⁺ 2007 CH ₃ C ₄ H 1984 CH ₃ CH ₂ CN 1977 CH ₃ CONH ₂ 2006 HC ₇ N 1978 CH ₃ CH ₂ CHO 2004 (CH ₃) ₂ CO 1987 (CH ₂ OH) ₂ 2002 NH ₂ CH ₂ COOH* 2003 CH ₃ C ₅ N 2006 HC ₉ N 1978 CH ₃ C ₆ H 2006 CH ₂ CHCH ₃ 2007 C ₆ H ₆ 2001 CO(CH ₂ OH) ₂ * 2005 HC ₁₁ N 1997

Figure 1.1: Liste des molécules interstellaires et circumstellaires selon David Woon (http://www.astrochymist.org/astrochymist_mole.html), l'année de découverte est indiquée.

1.1.2 Les grains de poussière

L'existence de grains de poussière a été suggérée très tôt afin d'expliquer les premières mesures de l'extinction interstellaire dans l'UV (Gilra et al., 1971 ; Day et al., 1973). Watson (1973) suggère alors que l'effet photoélectrique sur les grains chauffe efficacement le gaz interstellaire. Jura et al. (1975) ont conclu que ce n'est que lorsque les grains sont très petits ($\leq 100 \text{ \AA}$) que l'efficacité du chauffage photoélectrique est suffisante. Dans le même temps, l'émission IR entre 8 et 13 μm du milieu interstellaire est observée (Gillett et al., 1973) et attribuée à des très petits grains carbonés contenant de l'ordre de 100 carbones et chauffés stochastiquement (Sellgren et al., 1984). Peu de temps après, l'émission IR des grains a été mesurée sur tout le ciel par le satellite IRAS dans les bandes photométriques à 12, 25, 60 et 100 μm (Boulanger et al., 1988) et on réalise alors que l'émission des très petits grains (ceux qui émettent à 12 et 25 μm) représente à peu près 40 % de l'énergie émise par un nuage interstellaire éclairé par les étoiles. Désert et al. (1990) font ensuite la synthèse des observables (émission IR et extinction), et proposent un modèle de grain de poussière interstellaire reposant sur trois populations (Figures 1.2 et 1.3). En fonction de la taille décrite par le rayon du grain, a , on distingue:

1. des gros grains de silicates ou BG (*big grains*) avec $a = 150\text{-}1100 \text{ \AA}$ qui sont à l'origine de l'émission observée à 100 μm par IRAS. Ces gros grains rendent également compte des bandes d'absorption interstellaires à 9.7 et 18.6 μm qui révèlent les liaisons SiO des silicates.
2. des très petits grains ou VSG (*very small grains*) avec $a = 12\text{-}150 \text{ \AA}$ qui produisent l'émission à 25 μm et une partie de celle à 60 μm observée par IRAS. Les VSG sont supposés graphitiques afin d'expliquer la bande à 220 nm dans l'extinction interstellaire.
3. des molécules polycycliques aromatiques hydrogénées ou PAH avec $a = 4\text{-}12 \text{ \AA}$, dont la présence dans le milieu interstellaire a été proposée par Léger et Puget (1984) et Allamandola et al. (1985) pour rendre compte des bandes d'émission IR entre 3 et 13 μm correspondant à des transitions vibrationnelles de liaisons C-C (bandes à 6.2 et 7.7 μm) et C-H (bandes à 3.3, 8.6, 11.3 et 12.7 μm) sur un cycle aromatique (Figure 1.4). Depuis ce modèle, des spectres très précis de ces bandes aromatiques ont été obtenus par les observatoires spatiaux: l'*Infrared Space Observatory* (ISO) (Kessler et al., 1996) et plus récemment le *Spitzer Space Telescope* (www.spitzer.caltech.edu/spitzer/).

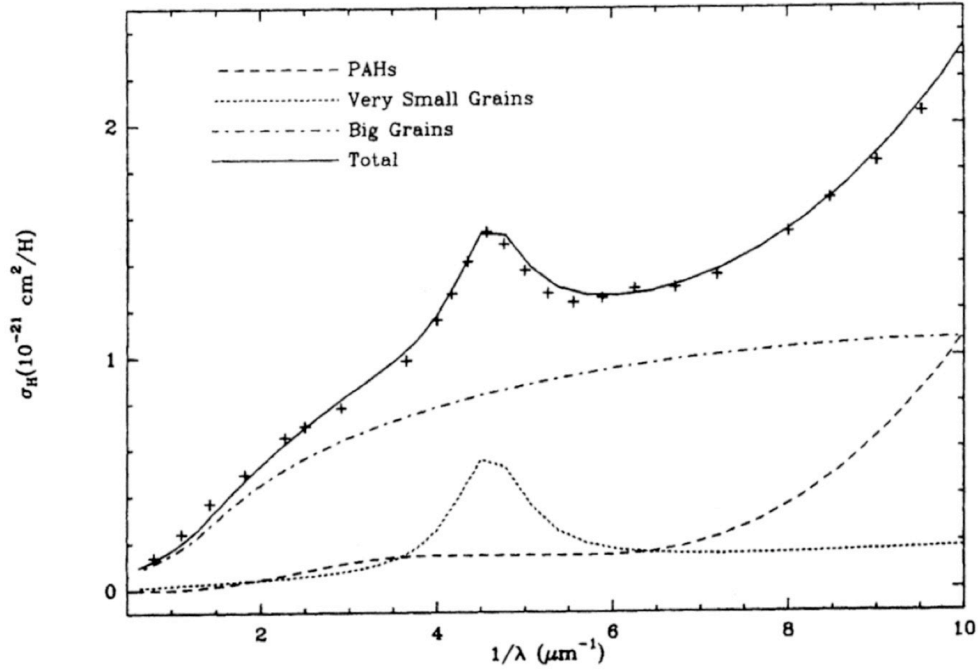


Figure 1.2: Courbe d'extinction du milieu diffus du visible à l'UV avec la contribution des différentes populations de grains: PAH, VSG et BG d'après Désert et al. (1990). Les mesures observationnelles de Savage et Mathis (1979) sont représentées par des croix. L'absorption importante autour de $4,5 \mu\text{m}^{-1}$ (220 nm) est généralement appelée "bump".

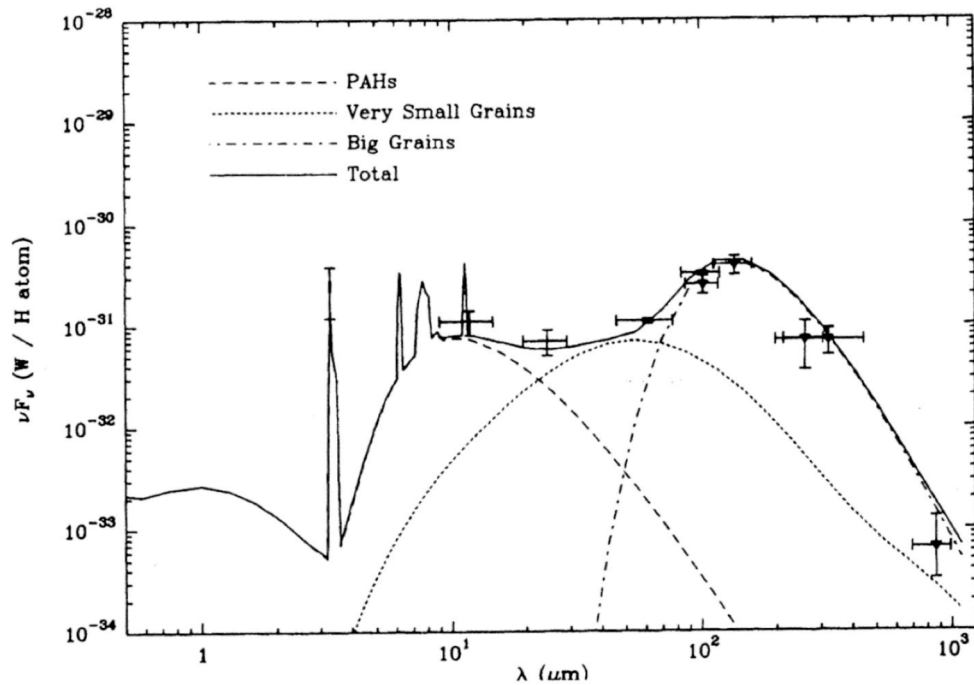


Figure 1.3: Spectre d'émission des différentes populations de grains: PAH, VSG, et BG d'après Désert et al. (1990). Les données observationnelles (points) ont été obtenues sur des cirrus du MIS diffus. Le résultat du modèle est représenté en trait continu.

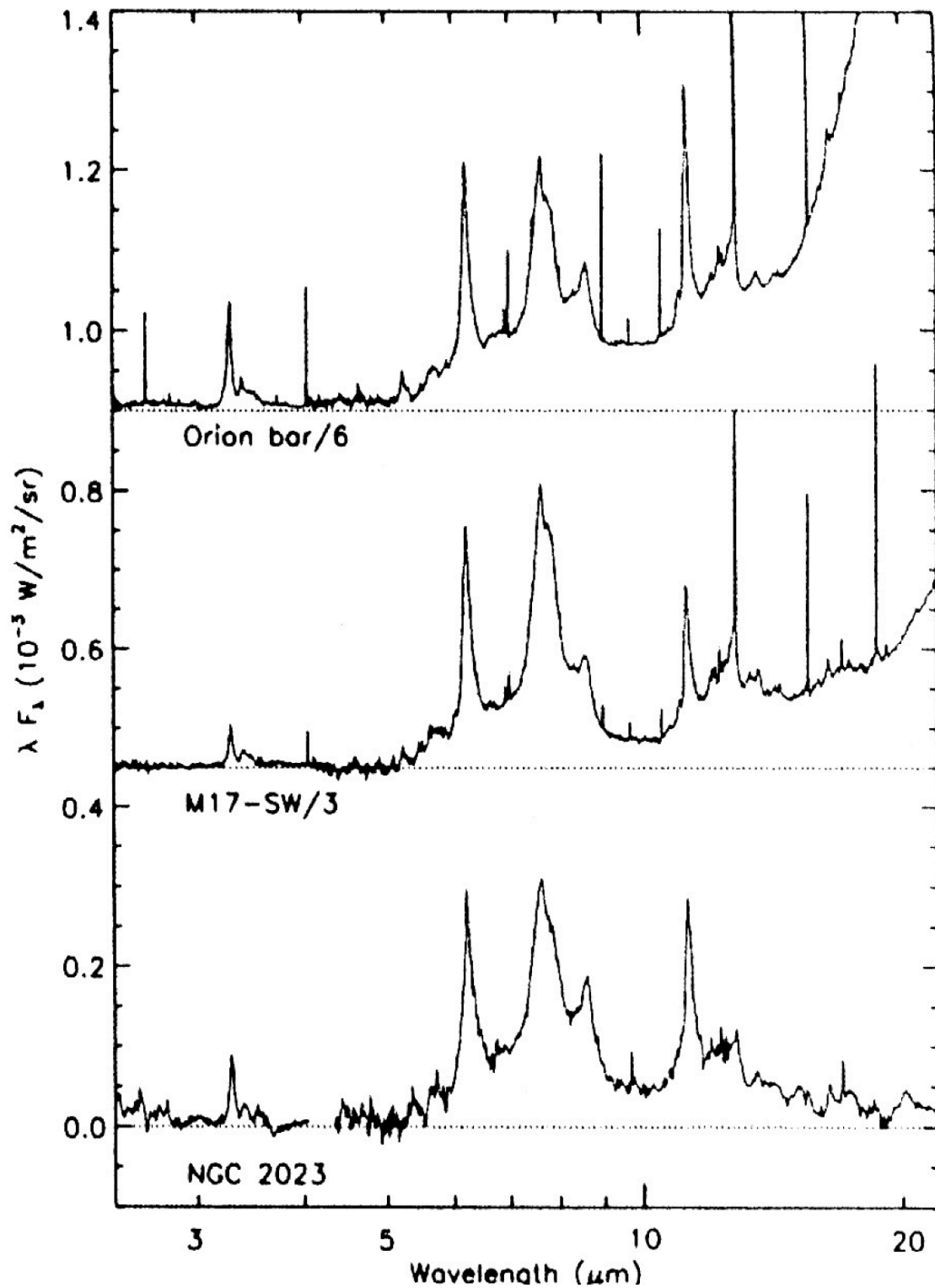


Figure 1.4: Spectres des bandes aromatiques IR (AIB pour "Aromatic Infrared Bands") mesurés dans trois sources interstellaires d'excitation UV différente avec l'instrument SWS ("Short Wavelength Spectrometer") du satellite ISO. D'après Verstraete et al. (2001).

1.1.3 Chimie interstellaire

Les conditions physiques extrêmes régnant dans le milieu interstellaire impliquent une chimie particulière dans ce milieu. En ce qui concerne les réactions en phase gazeuse, seules les réactions exothermiques sont possibles aux basses températures caractérisant les nuages moléculaires sombres. De plus, certaines réactions, même exothermiques, possèdent des barrières de potentiel (dites aussi barrières d'activation) qui ne pourront être franchies si la température est trop basse. La situation est différente dans les régions de photodissociation riches en photons UV où les températures plus élevées peuvent autoriser certaines réactions endothermiques ou avec barrière d'activation. Enfin, les densités très faibles interdisent tout processus à trois corps ce qui implique qu'un complexe de réaction ne peut être stabilisé par collisions et que seule une association radiative $A + B \rightarrow AB + h\nu$ ou une fragmentation peuvent se produire.

Parmi les réactions chimiques en phase gazeuse, on peut distinguer les réactions ion/molécule et neutre/neutre. Les premières sont des réactions du type $A + B^+ \rightarrow C + D^+$. Le champ électrique créé par la charge d'un ion induit un dipôle électrique dans une molécule neutre à l'approche, créant ainsi une force attractive permettant de la piéger. Ces réactions peuvent se produire même à très basses températures si elles sont exothermiques. Aucune barrière d'activation n'empêche l'approche de l'ion. Les réactions neutre/neutre peuvent également jouer un rôle fondamental dans la chimie à la fois dans les milieux chauds (comme les régions de photodissociation) et dans les régions froides selon la présence ou non d'une barrière d'activation. En particulier, il a été montré que le taux de certaines de ces réactions augmente à basses températures (Smith, 2006).

Le rôle des grains de poussière dans la chimie se situe à deux niveaux: d'une part, ils protègent les molécules de la dissociation en absorbant le rayonnement UV. D'autre part, les échanges gaz/grain peuvent conduire au collage de molécules ou d'atomes à la surface des grains. Les espèces collées peuvent migrer jusqu'à se rencontrer, réagir pour former une nouvelle molécule et enfin s'évaporer dans la phase gazeuse (Tielens & Hagen 1982).

Dans les observations, le collage de gaz à la surface des grains de poussière est mis en évidence par les signatures IR en absorption des molécules solides qui témoignent de la présence de manteaux de glaces moléculaires à la surface des grains dans les régions sombres et froides des nuages. De plus, l'existence d'une chimie à la surface des grains est indispensable pour comprendre l'abondance de certaines molécules. Le cas le plus connu est celui de H_2 qui ne peut pas se former en quantité suffisante en phase gazeuse dans le MIS. La question se pose également pour d'autres molécules comme H_2O , CO_2 , HCO , CH_3OH ... sans parler de molécules plus complexes (Figures 1.1 et 1.5).

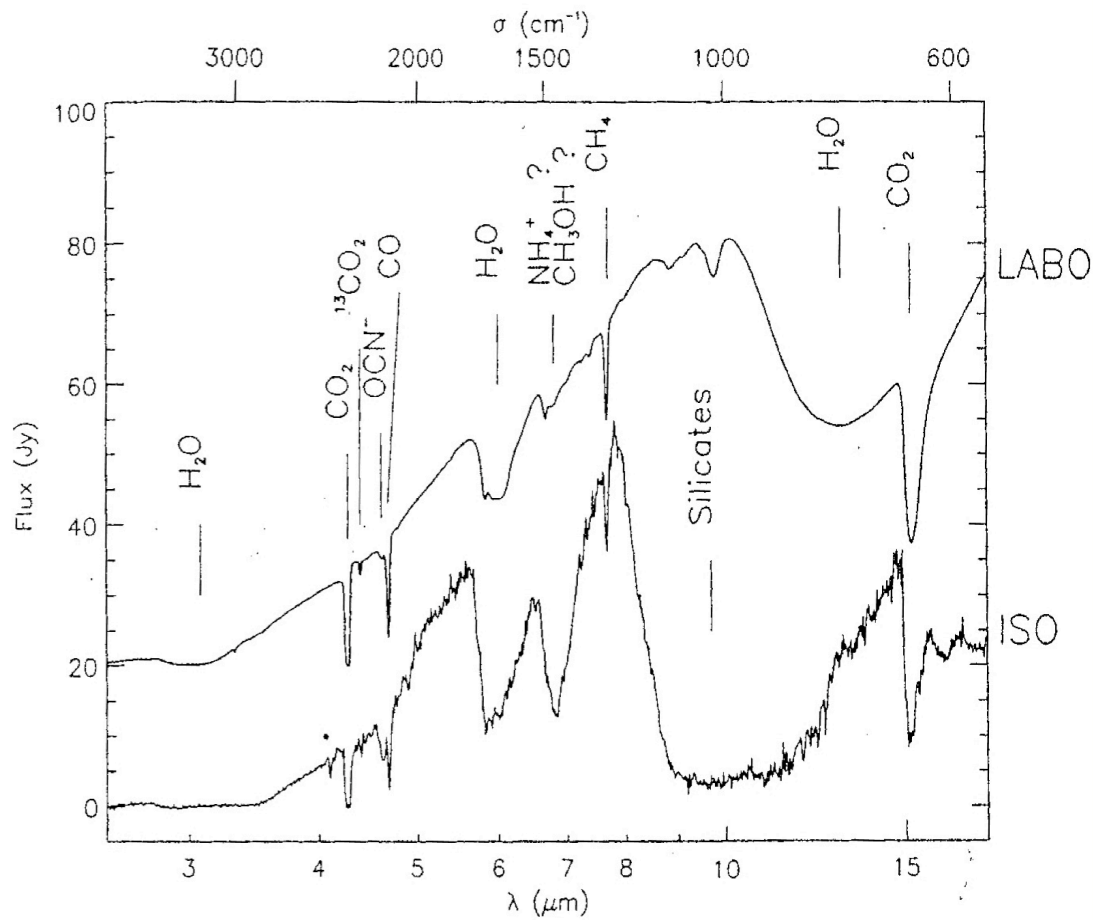


Figure 1.5: Spectre SWS (2.5 - 18 μm) de la protoétoile RAFGL7009S. Les bandes des glaces moléculaires sont identifiées par des mesures en laboratoire consistant en un dépôt $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}:\text{CH}_4:\text{NH}_3:\text{O}_2$ dans des proportions $\sim 10:2:1:1:1$ irradié par des photons UV (d'après Dartois 1998).

Dans le milieu diffus et les régions de photodissociation, la surface de la poussière est dominée par les composantes PAH et VSG alors que sa masse est dominée par les gros grains. Dans les nuages moléculaires sombres, les processus de coagulation sont importants et il a été suggéré que les VSG se collent sur les BG (Stepnik et al., 2003). Ces processus de coagulation semblent également présents dans les régions de photodissociation où les PAH sont sous la forme libre uniquement à la surface des nuages et se retrouvent sous la forme de VSG dans les régions plus internes. Rapacioli et al. (2005) ont proposé que ces VSG sont des agrégats de PAH. Dans la suite du manuscrit, je m'intéresserai uniquement à la composante PAH.

1.2 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques

Depuis une trentaine d'années, l'étude des hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH) est devenue l'un des centres d'intérêt de la communauté astrophysicienne. En effet, bien que la présence de PAH dans le milieu interstellaire n'a pas été clairement démontrée, diverses observations présumant de leur existence. Outre leur présence dans les milieux astrophysiques, les PAH occupent une place importante dans la chimie sur Terre en particulier dans le domaine de l'environnement et de la santé. L'étude de leurs propriétés physico-chimiques motive donc différentes communautés. Une synergie pluridisciplinaire (astronomie, chimie, physique) naît alors de cette situation et déclenche une intense activité visant à déterminer les quantités pertinentes pour la microphysique du milieu interstellaire: propriétés optiques (absorption UV-visible, émission IR), rendement d'émission photoélectrique, réactivité chimique des très petits grains carbonés. Cependant, les macromolécules carbonées (PAH, fullerènes) objets à la frontière entre molécules et solides, sont difficiles à manipuler expérimentalement comme théoriquement. Leurs études nécessitent donc le développement de dispositifs expérimentaux spécifiques.

1.2.1 Origines multiples des PAH

Sur Terre, les PAH peuvent provenir de deux sources distinctes: naturelles et anthropogéniques (Lee et al., 1981 ; Bjorseth, 1983 ; Vo-Dinh, 1989). Ils peuvent être générés par des processus naturels comme tous les processus de combustion ou la synthèse par certaines bactéries ou plantes. Ils sont présents dans tous les combustibles fossiles notamment du bois, de végétaux, de pétrole et du mazout (Figure 1.6).

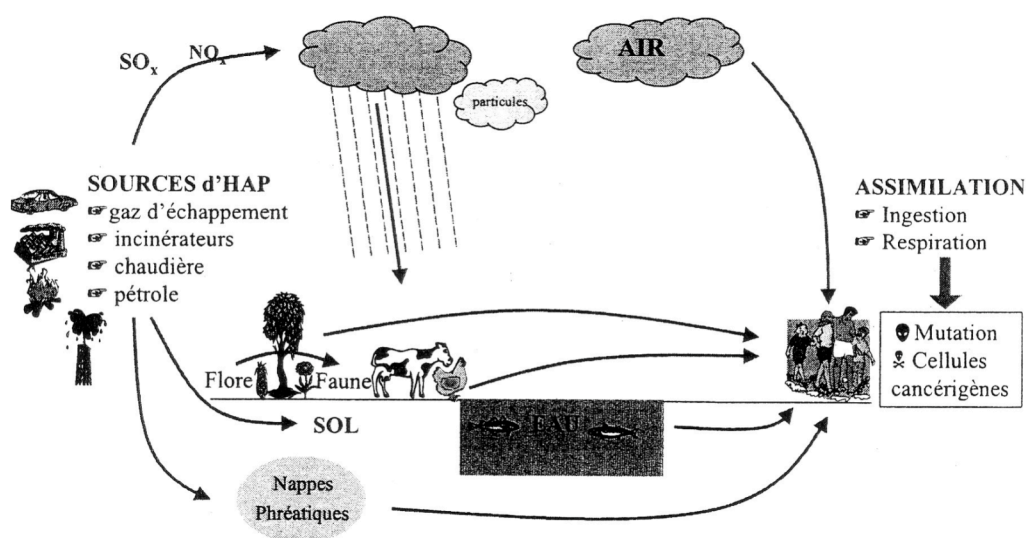


Figure 1.6: Sources possibles des PAH sur Terre.

La combustion est le processus prédominant permettant de convertir les matières fossiles en énergie. Mais lorsque cette combustion est incomplète, elle devient alors la première source de rejets de PAH dans l'environnement. Les chaudières à combustion

externe (chauffage domestique ou industriel) ou interne (production d'électricité), les incinérateurs, les procédés industriels (production de créosote, de gaz ou de pétrole, fabrication de produits chimiques, métaux de première et seconde fusion, produits alimentaires, agriculture), les sources mobiles (véhicules routiers) sont les principales sources d'émission de ces hydrocarbures.

Les PAH sont donc présents à tous les niveaux de la biosphère (air, eau, sédiments et organismes). Dans l'atmosphère, ils se trouvent sous forme gazeuse ou sous forme particulaire. En phase gazeuse, ces PAH réagissent avec des radicaux hydroxy ou azotés et forment en présence de NO_x des dérivés toxiques de nitroaromatiques. Il est nécessaire d'identifier les différentes familles de composés présents et dans chacune d'elles d'essayer de séparer et caractériser les divers isomères. En effet, parmi les PAH, certains possèdent des propriétés cancérigènes bien plus marquées que d'autres bien qu'ayant des structures voisines. De plus, ces PAH sont difficilement dégradables par voie chimique ou microbiologique et ont tendance à s'accumuler dans l'environnement. Ils sont généralement considérés comme des substances persistantes, bioaccumulables et toxiques (PBT) par l'agence américaine de protection de l'environnement.

1.2.2 Quelques propriétés des PAH interstellaires

Les PAH sont constitués de cycles benzéniques et de liaisons périphériques avec des atomes d'hydrogène. Les molécules PAH sont des espèces réfractaires (très résistantes au flux UV des étoiles). Elles forment deux grandes classes (cf. Figure 1.7):

- ❖ Les PAH péricondensés (compacts). Au moins un atome de carbone est en commun à trois cycles benzéniques.
- ❖ Les PAH catacondensés (non compacts) où aucun carbone n'appartient à plus de deux cycles aromatiques. Ces derniers semblent moins stables que les PAH compacts qui présentent une forte stabilité en photochimie (Birks, 1970) et thermochimie (Clar, 1964). Ceci peut s'expliquer par le fait que les électrons π des structures péricondensées sont fortement délocalisés sur le squelette carboné (Salama, 1999).

Dans le milieu interstellaire diffus, les PAH sont en interaction avec des photons UV d'énergie allant jusqu'à 13.6 eV (les photons les plus énergétiques sont écrantés par l'ionisation de l'hydrogène atomique à proximité des étoiles). Ces molécules peuvent donc être soumises à des processus de dissociation. Allain et al. (1996 a,b) ont évalué la perte de C_2H_2 et déterminé dans leur modèle une taille minimale de 50 atomes de carbone pour les PAH interstellaires. Le Page et al. (2000) ont modélisé la couverture en hydrogène de ces PAH en étudiant l'équilibre entre les processus de photodissociation et de recombinaison avec des atomes d'hydrogène. L'équilibre de charge a également été étudié montrant que les PAH seraient principalement sous forme de cations à proximité des étoiles (Bakes et al., 2001).

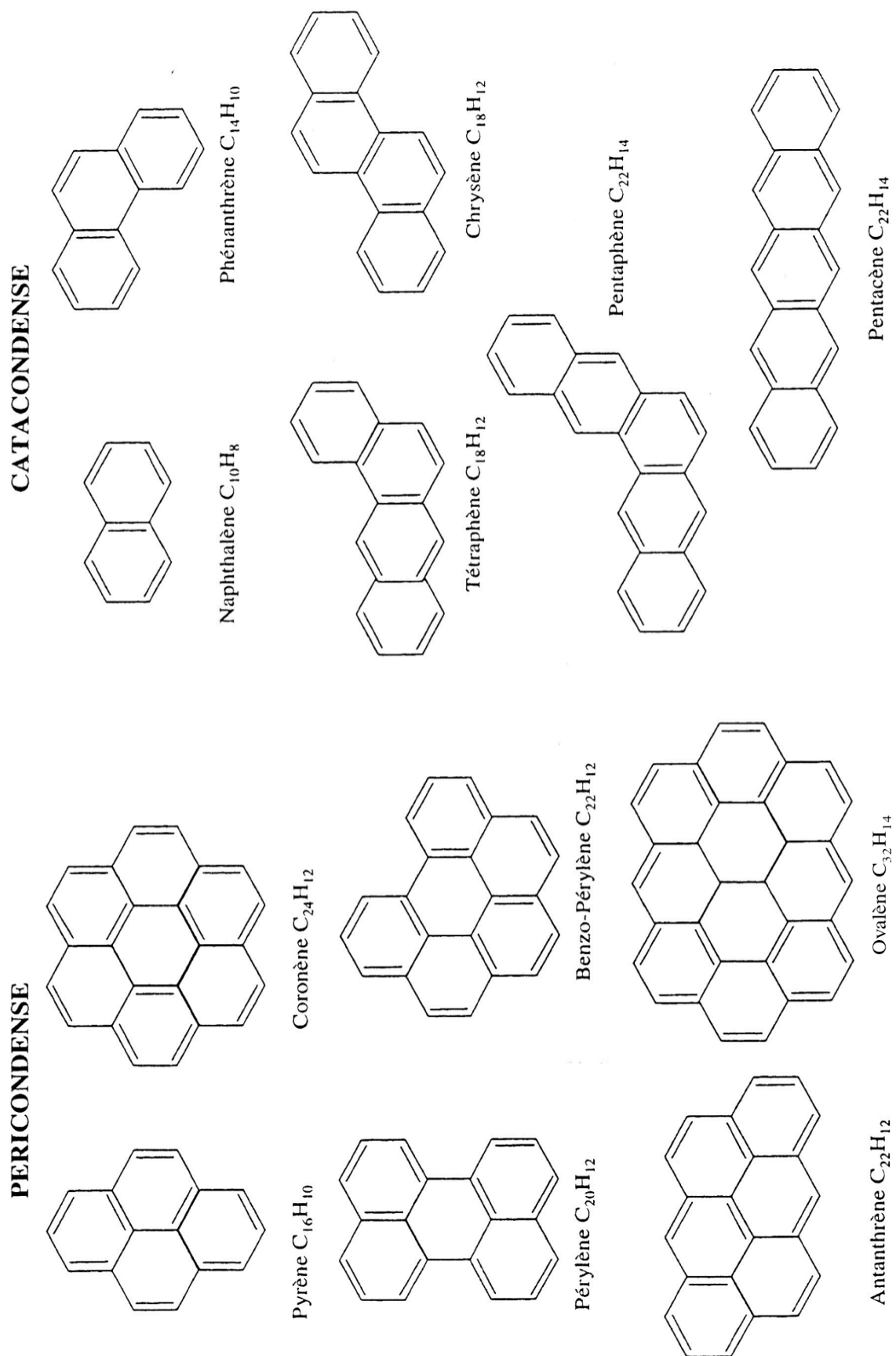


Figure 1.7: Structures moléculaires de PAH représentatifs (extraits de Salama, 1999).

1.3 Études expérimentales de chimie sur les PAH interstellaires

Ces études nécessitent de pouvoir produire et isoler des espèces chimiques d'intérêt astrophysique dans des conditions proches de celles présentes dans le milieu interstellaire. Recréer un tel environnement impose l'absence de collisions sur des temps longs dû à des faibles densités (50 à 10^6 H/cm³), la présence de très basses températures (~ 10 - 50 K) et d'une source de rayonnement ultraviolet ($h\nu < 13.6$ eV) ce qui permettrait de simuler les photons des étoiles chaudes qui sont présents dans les régions de photodissociation.

Afin d'étudier les réactions chimiques, que ce soient les réactions en phase gazeuse neutre/neutre, ion/molécule, ou les réactions de type gaz/grain, il faut donc chercher à approcher en laboratoire ces conditions. Je vais décrire ci-dessous les principales techniques qui ont été mises en oeuvre dans le cas de la réactivité impliquant des PAH, qui est mon sujet d'étude. Je finirai par décrire la technique de piège à ions que j'ai utilisée lors de ma thèse.

1.3.1 La méthode SIFT ("Selected Ion Flow Tube" ou Tube à Écoulement Ionique Sélectif, Adams et Smith, 1988)

Cette technique amplement décrite dans Van Doren et al. (1991) et Bierbaum (2003) permet non seulement d'étudier la recombinaison dissociative mais aussi des réactions ion/molécule impliquant des PAH. Le principe en est le suivant: les ions traversent un tube d'écoulement constant contenant un gaz tampon, l'hélium. Le réactif neutre est ajouté en aval et la réaction se produit dans le tube d'écoulement. Dans certains cas, un refroidissement cryogénique a été associé pour étudier la réactivité du gaz thermalisé par collisions avec le gaz tampon lui-même thermalisé sur les parois (Ham et al., 1970 ; Trainor et al., 1973 ; Bohringer et Arnold 1983 et 1986). Cette méthode a permis à Le Page et al. (1999a) de montrer que même si les radicaux cations du naphthalène et de ses dérivés déshydrogénés ne réagissent pas avec H₂, CO, H₂O et NH₃, ils forment des adduits avec les atomes d'H, O et N. Betts et al. (2006) ont quant à eux mesuré les taux de réactions du cation du coronène avec les atomes d'H et d'O, aucune réaction n'a été observée avec l'atome d'azote.

D'autres outils proches de la méthode SIFT ont été développés tels que le FALP ("Flowing Afterglow Langmuir Probe") au PALMS à l'Université de Rennes. La réaction a également lieu dans un gaz porteur, généralement l'hélium qui joue le rôle de solvant. Cependant, au niveau de la décharge, l'hélium est partiellement ionisé en He⁺ et He₂⁺ à raison d'environ 0.1 ppm, soit 10^9 ions/cm³. Par interactions avec Ar, un plasma formé de Ar⁺ et d'électrons est obtenu. Cette expérience a permis par exemple de mesurer la recombinaison électronique de PAH⁺ (générés par photoionisation laser) et l'attachement électronique à des PAH (Canosa et al., 1994 et 1995 ; Mostefaoui et al., 1998 ; Rebrion-Rowe et al., 2003 ; Novotny et al., 2005 ; Biennier et al., 2006). Dans ces expériences, la

densité électronique est mesurée par une sonde de Langmuir et les ions sont analysés par un spectromètre de masse.

1.3.2 La technique CRESU (Cinétique de Réaction en Écoulement Supersonique Uniforme)

Pour étudier la cinétique de réactions ion/molécule et neutre/neutre aux températures très basses ($T < 200$ K), des techniques d'écoulements libres spécifiques telles que la technique CRESU ont été développées (Dupeyrat et al., 1985 ; Sims et al., 1994). Celle-ci utilise l'écoulement supersonique créé par la détente d'un gaz (He, Ar, ou N_2) à travers une tuyère de Laval comme réacteur froid (jusqu'à 10 K) qui présente notamment l'avantage de ne pas avoir de parois et ainsi éviter les problèmes de condensation posés par les réacteurs chimiques classiques dès que l'on veut faire des expériences à très basses températures. De plus, la densité relativement élevée de cet écoulement (10^{16} à 10^{18} molécules/cm³) fait que les collisions y sont nombreuses ce qui permet au gaz d'atteindre rapidement l'équilibre thermodynamique et de définir une température du ou des gaz présents dans l'écoulement. Dans certains cas, l'analyse peut être compliquée par la présence de collisions à trois corps. De nombreux résultats ont été obtenus. Dans le cas des PAH, des dépendances négative et positive du taux de la réaction de l'anthracène ont été observées respectivement avec les radicaux OH^\bullet (Goulay et al., 2005) et CH^\bullet (Goulay et al., 2006) pour une température comprise entre 58 et 470 K.

1.3.3 La technique FTICR (Transformée de Fourier par Résonance Cyclotronique Ionique)

De nombreuses études de type ion/molécule utilisent la technique FTICR (Anicich, 2003). En effet, une nouvelle génération de dispositifs s'est développée autour du piégeage électromagnétique permettant une isolation des ions sur des temps de l'ordre de plusieurs minutes, bien supérieurs aux temps caractéristiques d'émission IR et de fragmentation dans les voies de plus basse énergie. Grâce à ce dispositif de piégeage, le PAH ionisé peut être isolé de son environnement comme dans l'espace interstellaire et ses propriétés chimiques peuvent être étudiées par injection d'un gaz dans la cellule de piégeage. L'analyse se fait par spectrométrie de masse intrinsèque au dispositif. Keheyan (2001) a étudié, dans une cellule ICR à température ambiante, la réactivité des radicaux cations du naphthalène et du pyrène ainsi que de leurs dérivés déshydrogénés avec de petites molécules d'intérêt interstellaire et montre la non réactivité de $C_{10}H_8^+$ et $C_{16}H_{10}^+$ avec les molécules d' H_2 , CO, H_2O et NH_3 . Des adduits sont uniquement formés avec le dérivé $C_{10}H_7^+$. C'est dans cette catégorie de dispositifs que s'inscrit l'expérience PIRENEA (Piège à Ions pour la Recherche et l'Étude de Nouvelles Espèces Astrochimiques) au CESR. Un de ces objectifs est d'étudier la réactivité ion/molécule où l'ion est un modèle de macromolécule (ex: PAH) ou nanograin interstellaires et la molécule est une espèce abondante dans l'espace interstellaire comme H_2 , H_2O , CO, CH_3OH , NH_3 , CH_4 , C_2H_2 ... pour des températures du piège comprises entre 35 et 300 K.

1.3.4 Bilan des réactions PAH/gaz

Le tableau 1.1 regroupe les constantes de réactions PAH/gaz (atome, radical, molécule), en fonction de la température, obtenues dans la littérature avec les différentes méthodes expliquées ci-dessus. À noter que la notation pour les PAH cations ne rend pas compte de l'insaturation électronique de l'espèce (par exemple, le cation $C_{24}H_{12}^+$ doit être rigoureusement noté $C_{24}H_{12}^{+\bullet}$).

PAH	Réactant	k (cm^3s^{-1})	$T_{piège}$	Méthode	Références
$C_{10}H_6^+$	H	$< 2 \cdot 10^{-10}$	300	SIFT	(a)
$C_{10}H_7^+$	H	$\leq 5 \cdot 10^{-11}$	300	SIFT	(a)
	O	$< 2 \cdot 10^{-11}$	300	SIFT	(a)
	N	$< 1 \cdot 10^{-11}$	300	SIFT	(a)
	H ₂	$5.2 \cdot 10^{-11}/2.2 \cdot 10^{-11}$	300	SIFT/FTICR	(a)/(b)
c- $C_{10}H_7^+$	CO	$1.4 \cdot 10^{-10}/5.3 \cdot 10^{-11}$	300	SIFT/FTICR	(a)/(b)
	NH ₃	$5.0 \cdot 10^{-10}/1.2 \cdot 10^{-10}$	300	SIFT/FTICR	(a)/(b)
	H ₂ O	$1.3 \cdot 10^{-9}/1.5 \cdot 10^{-10}$	300	SIFT/FTICR	(a)/(b)
$C_{10}H_8^+$	H	$1.9 \cdot 10^{-10}$	300	SIFT	(a)/(c)
	O	$1.0 \cdot 10^{-10}$	300	SIFT	(a)/(c)
	N	$2.3 \cdot 10^{-11}$	300	SIFT	(a)/(c)
$C_{10}H_9^+$	H	$4.0 \cdot 10^{-12}$	300	SIFT	(a)
$C_{14}H_{10}$	OH \cdot /CH \cdot	$2.5 \cdot 10^{-10}/13.2 \cdot 10^{-11}$	58	CRESU	(d)/(e)
	OH \cdot /CH \cdot	$1.3 \cdot 10^{-10}/23.5 \cdot 10^{-11}$	119	CRESU	(d)/(e)
	OH \cdot /CH \cdot	$1.6 \cdot 10^{-10}/28.1 \cdot 10^{-11}$	235	CRESU	(d)/(e)
	OH \cdot /CH \cdot	$8.0 \cdot 10^{-11}/41.8 \cdot 10^{-11}$	470	CRESU	(d)/(e)
$C_{16}H_9^+$	NH ₃	$2.7 \cdot 10^{-11}$	300	FTICR	(b)
	H ₂ O	$2.7 \cdot 10^{-12}$	300	FTICR	(b)
$C_{16}H_{10}^+$	H	$1.4 \cdot 10^{-10}$	300	SIFT	(c)/(f)
	O	$9.5 \cdot 10^{-11}$	300	SIFT	(c)/(f)
	N	$1.5 \cdot 10^{-12}$	300	SIFT	(c)/(f)
$C_{24}H_{11}^+$	NH ₃	$1.7 \cdot 10^{-11}$	300	FTICR	(b)
	H ₂ O	$2.1 \cdot 10^{-11}$	300	FTICR	(b)
$C_{24}H_{12}^+$	H	$1.4 \cdot 10^{-10}$	300	SIFT	(c)
	O	$1.3 \cdot 10^{-10}$	300	SIFT	(c)

Table 1.1: Constantes de réaction PAH/gaz disponibles dans la littérature en fonction de la température et de la méthode utilisée: (a) Le Page et al., 1999a (b) Keheyan, 2001 (c) Betts et al., 2006 (d) Goulay et al., 2005 (e) Goulay et al., 2006 (f) Le Page et al., 1999b.

Cette table met en évidence des différences de la valeur du taux de réaction en fonction de la méthode employée. Dans le cas de la réaction $c\text{-}C_{10}H_7^+ + CO$ par exemple, on trouve une vitesse de réaction de $1.4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ par la méthode SIFT (Le Page et al., 1999a) alors que par la technique FTICR, on obtient $5.3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ (Keheyan, 2001). De plus, ces expériences sont très limitées, nous ne savons pas à quelles valeurs se fier. Les

réactions $C_{14}H_{10} + OH^\bullet$ et $C_{14}H_{10} + CH^\bullet$, bien qu'impliquant un PAH neutre, ont été reportées car actuellement ce sont les seules dont l'évolution du taux de réaction avec la température a été étudiée (Goulay et al., 2005 et 2006). Cette constatation nous montre l'importance d'obtenir de nouvelles données dans ce domaine.

1.4 Les objectifs de la thèse

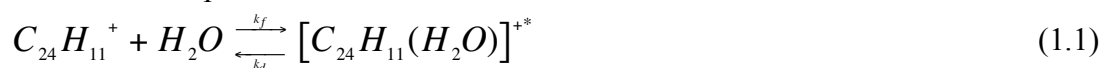
L'objectif scientifique est d'étudier les interactions gaz/grain impliquant des molécules PAH. Je me suis plus particulièrement intéressée à la réaction du coronène et de ses dérivés déshydrogénés $C_{24}H_n^+$ ($n < 12$) avec H_2O et l'évolution du taux de réaction avec la température.

Après un descriptif de l'expérience PIRENEA au chapitre II, j'insisterai sur les modifications que j'ai dû réaliser dans le cadre de ce travail. En particulier, il a fallu optimiser l'injection contrôlée de gaz moléculaire.

Le chapitre III est entièrement dédié à ce problème. En effet, quantifier la densité du réactant disponible dans la cellule ICR est nécessaire à la calibration du taux de réaction mais n'est pas un exercice simple aux basses températures de PIRENEA. Non seulement il existe un gradient de pression entre l'endroit où la pression est mesurée et celui où l'injection du gaz se fait mais en plus, chaque gaz adopte un comportement de condensation qui lui est propre sur les parois froides de l'enceinte ce qui interdit d'appliquer les calibrations obtenues sur un gaz à un autre gaz. Pour remédier à cela, nous avons dû quantifier notre système d'injection pour différents gaz (He, Ar, N_2 et H_2O) dans les conditions très particulières de l'expérience: ultravide ($[10^{-11}-10^{-10}]$ mbar) et très basses températures ($35\text{ K} \leq T \leq 300\text{ K}$). Une étude théorique des écoulements gazeux dans PIRENEA nous a permis de comprendre les phénomènes observés lors des mesures traditionnelles de pressions.

Nous avons montré les limitations de cette première approche. Le chapitre IV présente alors une nouvelle méthode d'analyse permettant d'extraire la densité de gaz basée sur l'amortissement du mouvement cyclotronique des ions par collisions avec ce gaz, processus pour lequel très peu d'informations quantitatives sont disponibles à ce jour. Il a donc fallu calibrer ce processus en fonction des paramètres expérimentaux mis en jeu comme la nature du gaz, la quantité de gaz injecté et la température du piège.

Le chapitre V est consacré à l'application de notre nouvelle méthode de calibration en fonction de la température sur la réaction ion/molécule suivante:



La non dépendance en température du taux de réaction est confortée par les calculs théoriques. Ceci valide *a posteriori* nos mesures.

Enfin, la conclusion rappelle les objectifs de cette thèse et résume les principaux résultats obtenus ce qui ouvre des perspectives pour des futures expériences de réactivité gaz/grain sur PIRENEA.

Chapitre II

L'expérience PIRENEA : « Piège à Ions pour la Recherche et l'Étude de Nouvelles Espèces Astrochimiques »



Sommaire

2.1	NAISSANCE D'UN PROJET, D'UNE EQUIPE.....	36
2.2	LES SPECIFICITES DE PIRENEA	38
2.3	PRINCIPE ET DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL	43
2.3.1	<i>Description du FTICR PIRENEA</i>	<i>43</i>
2.3.1.1	<i>De la préparation d'un échantillon à la production des ions.....</i>	<i>43</i>
2.3.1.2	<i>La cellule ICR.....</i>	<i>45</i>
2.3.2	<i>Piégeage et mouvement des ions dans la cellule.....</i>	<i>46</i>
2.3.3	<i>Excitation et détection des ions.....</i>	<i>48</i>
2.3.3.1	<i>Principe général de l'excitation/détection.....</i>	<i>48</i>
2.3.3.2	<i>Types d'excitation.....</i>	<i>49</i>
2.3.3.3	<i>Rayon de giration.....</i>	<i>49</i>
2.3.3.4	<i>Détection des ions.....</i>	<i>51</i>
2.3.4	<i>Performance du piège.....</i>	<i>52</i>
2.3.4.1	<i>Limite du nombre d'ions.....</i>	<i>52</i>
2.3.4.2	<i>Résolution et précision en masse.....</i>	<i>52</i>
2.3.4.3	<i>Gamme de masse.....</i>	<i>53</i>
2.4	EXEMPLE D'UNE SEQUENCE REACTIONNELLE	53
2.4.1	<i>Type d'expériences réalisées</i>	<i>53</i>
2.4.2	<i>Séquence réactionnelle</i>	<i>54</i>

2.1 Naissance d'un projet, d'une équipe

L'expérience PIRENEA est une expérience « maison » dédiée à l'étude de la physico-chimie interstellaire en liaison avec les données des observations astronomiques obtenues par des missions spatiales auxquelles le laboratoire participe comme le satellite infrarouge ISO "Infrared Space Observatory" (1995-1998), ou l'Observatoire Spatial Herschel (2008)....

Le projet PIRENEA (ainsi baptisé en l'honneur de Pyrène, la Vénus des Pyrénées et de la molécule de PAH du même nom) est né d'une collaboration pluridisciplinaire sur le thème de la chimie organométallique dans le milieu interstellaire (MIS), thème initié par G. Serra (Serra et al., 1992) et B. Chaudret (Chaudret et al., 1991) au début des années 90. Les auteurs suggèrent l'existence de complexes stables de type $\text{Fe}_n\text{PAH}_m^+$ jouant un rôle important dans la formation catalytique de macromolécules carbonées comme les PAH mais aussi permettant d'expliquer la déplétion du fer atomique (le métal le plus sous abondant en phase gazeuse dans le MIS) et la surabondance de petites molécules comme H_2 . Les objectifs de PIRENEA dépassent cependant aujourd'hui ceux de la chimie organométallique puisque des expériences de photophysique et de chimie sont réalisées dans les conditions proches de celles du milieu interstellaire sur des molécules de grande taille comme les PAH, les agrégats carbonés, les agrégats de PAH, les complexes organométalliques (en particulier Fer-PAH), et par la suite sur des particules de taille nanométrique et de compositions diverses: carbone, métaux, silicates et autres oxydes métalliques. L'étude physico-chimique de ces espèces d'intérêt interstellaire nécessite une isolation sur des temps longs dans les conditions extrêmes de pression et température rencontrées dans le MIS.

C'est sur ces principes que repose la mise en place de PIRENEA dont les premières « briques » ont été posées en 1998 (au début de la thèse de C. Pech) au Centre d'Étude Spatiale des Rayonnements (CESR) à Toulouse. L'équipe composée de C. Joblin (CR), M. Armengaud (IR) puis par la suite P. Frabel (IE) a permis, en collaboration avec P. Boissel (LCP, Orsay), d'assurer la conception, la réalisation, l'intégration et la qualification du dispositif expérimental. L'historique du montage et de la qualification du dispositif est illustré Figure 2.1. À ce jour, l'équipe PIRENEA est composée de deux chercheurs travaillant sur les thématiques décrites précédemment, d'un ingénieur de recherche instrumentaliste, d'un ingénieur d'étude électronicien et d'un technicien en vide/cryogénie et est à l'occasion renforcée par un ou deux doctorants. Le coût actuel de l'expérience s'élève à environ 800 k€ (hors salaires) et a été financé par différents partenaires principalement le CNRS, la Région Midi-Pyrénées et le Ministère MENRT par l'intermédiaire essentiellement de Plans Contrat Etat Région et de financements du Programme National Physique et Chimie du Milieu Interstellaire.

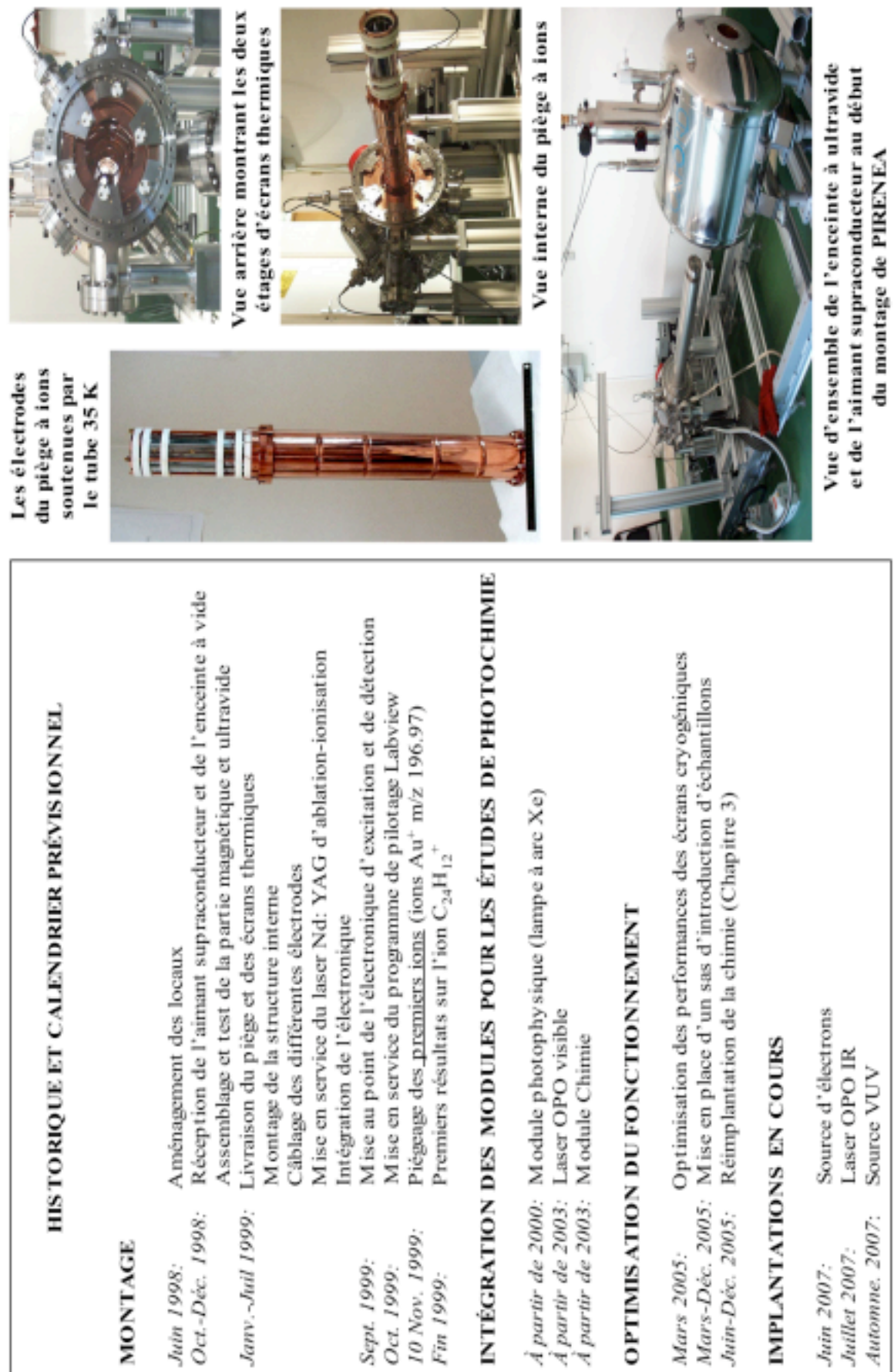


Figure 2.1: Historique de PIRENEA.

L'expérience ayant été conçue pour répondre à un certain nombre de spécifications, je vais brièvement les présenter ainsi que les instruments qui lui sont associés. Les premières étapes d'intégration et de qualification du montage de PIRENEA ont fait l'objet de la thèse de Catherine Pech (Pech, 2001 ; Joblin et al., 2002 ; Pech et al., 2002), aussi y trouve-t-on une description du dispositif expérimental ainsi que les différentes étapes intrinsèques à une expérience de type FTICR-MS, telles que la création, le piégeage, l'excitation, la détection, et le confinement des ions.

2.2 Les spécificités de PIRENEA

Tout d'abord, l'originalité du dispositif est de coupler les performances d'un instrument de spectrométrie de masse à résonance cyclotronique ionique à transformée de Fourier (FTICR-MS) avec un environnement cryogénique. La technique FTICR-MS présente de nombreux avantages. D'une part, elle comprend une cellule à résonance cyclotronique ionique où les espèces (ionisées) peuvent être maintenues piégées sur des temps longs (de l'ordre de la dizaine de minutes) sous l'action de champs magnétique et électrique conjugués (cf. § 2.3.3) et isolées des collisions avec le gaz résiduel grâce à un vide de l'ordre de 10^{-11} mbar à froid. D'autre part, une spectrométrie de masse intrinsèque très performante (sensibilité, sélectivité et haut pouvoir de résolution) permet d'analyser au cours du temps la composition physico-chimique d'un même échantillon de manière non destructive (cf. § 2.3.3). Il est possible au contraire de détruire une population en l'excitant sélectivement hors du piège.

En plus de l'information de masse, la structure d'une espèce piégée peut être caractérisée par deux approches complémentaires: la fragmentation et la réactivité. La mesure de la cinématique de fragmentation est fondamentale pour connaître la structure et les énergies de liaison. Cette fragmentation peut être induite, soit par collisions des ions entraînés dans leur mouvement cyclotronique avec un gaz tampon, soit par absorption de photons dans l'UV, le visible ou l'infrarouge (en général, plusieurs photons sont nécessaires pour atteindre le seuil de dissociation ; technique dite de dissociation multiphotonique).

L'expérience PIRENEA est équipée de plusieurs interfaces et sous systèmes détaillés ci-dessous tels qu'un aimant supraconducteur (5 T), une enceinte à ultravide comprenant des écrans cryogéniques, un laser d'ablation (Nd: YAG) pour la production des ions (cf. § 2.3.1.1) et une électronique d'excitation et de détection (cf. § 2.3.3). D'autres dispositifs sont couplés à la partie centrale de l'expérience afin de permettre des études de physico-chimie (photodissociation, réactivité chimique...) et de spectroscopie: laser accordable, lampe spectrale et injecteur de gaz (Chapitre 3). Des photographies de l'expérience ainsi qu'un schéma du dispositif PIRENEA sont présentés respectivement dans les figures 2.2 et 2.3 pour illustrer mes propos.

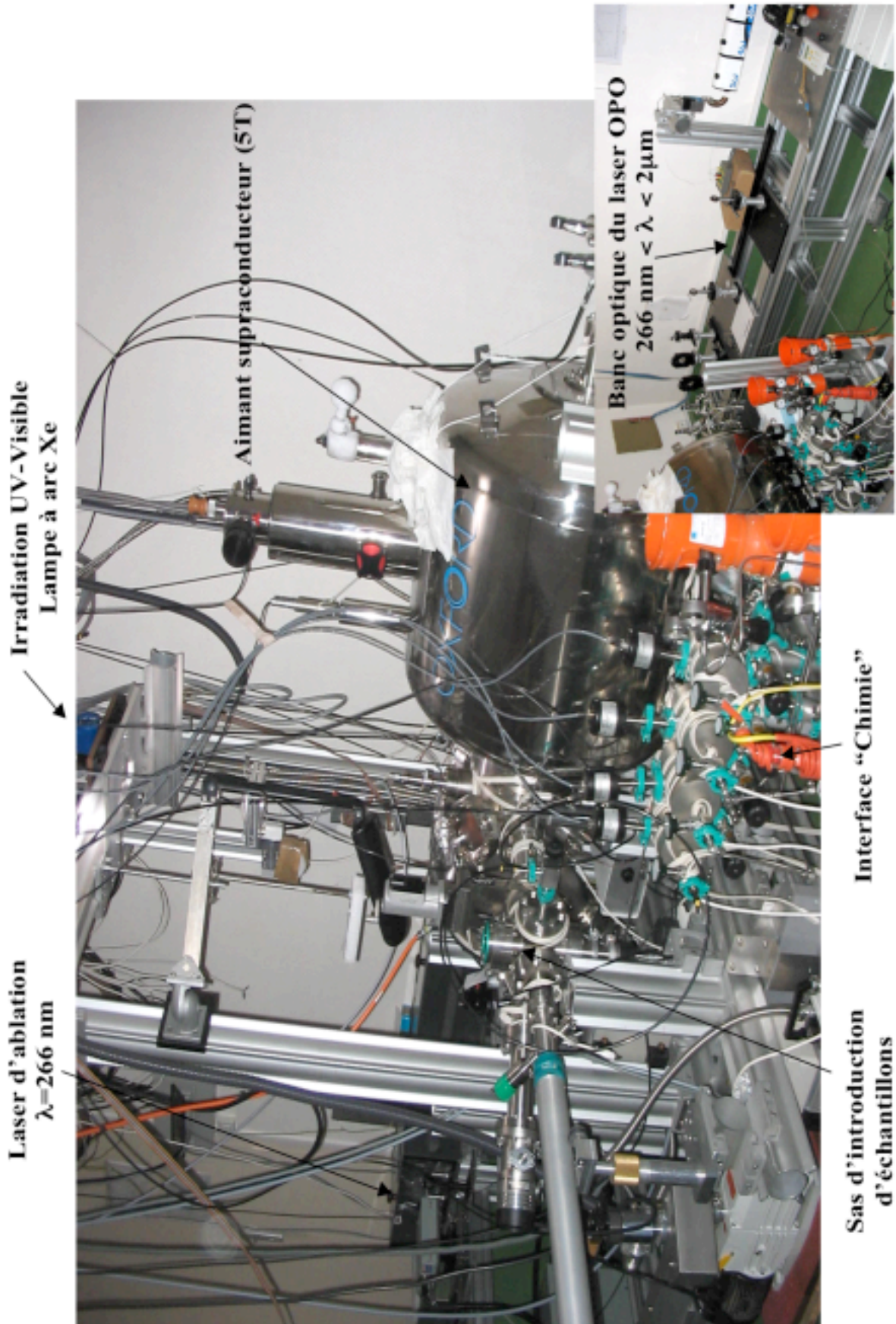


Figure 2.2: Photos du dispositif expérimental PIRENEA.

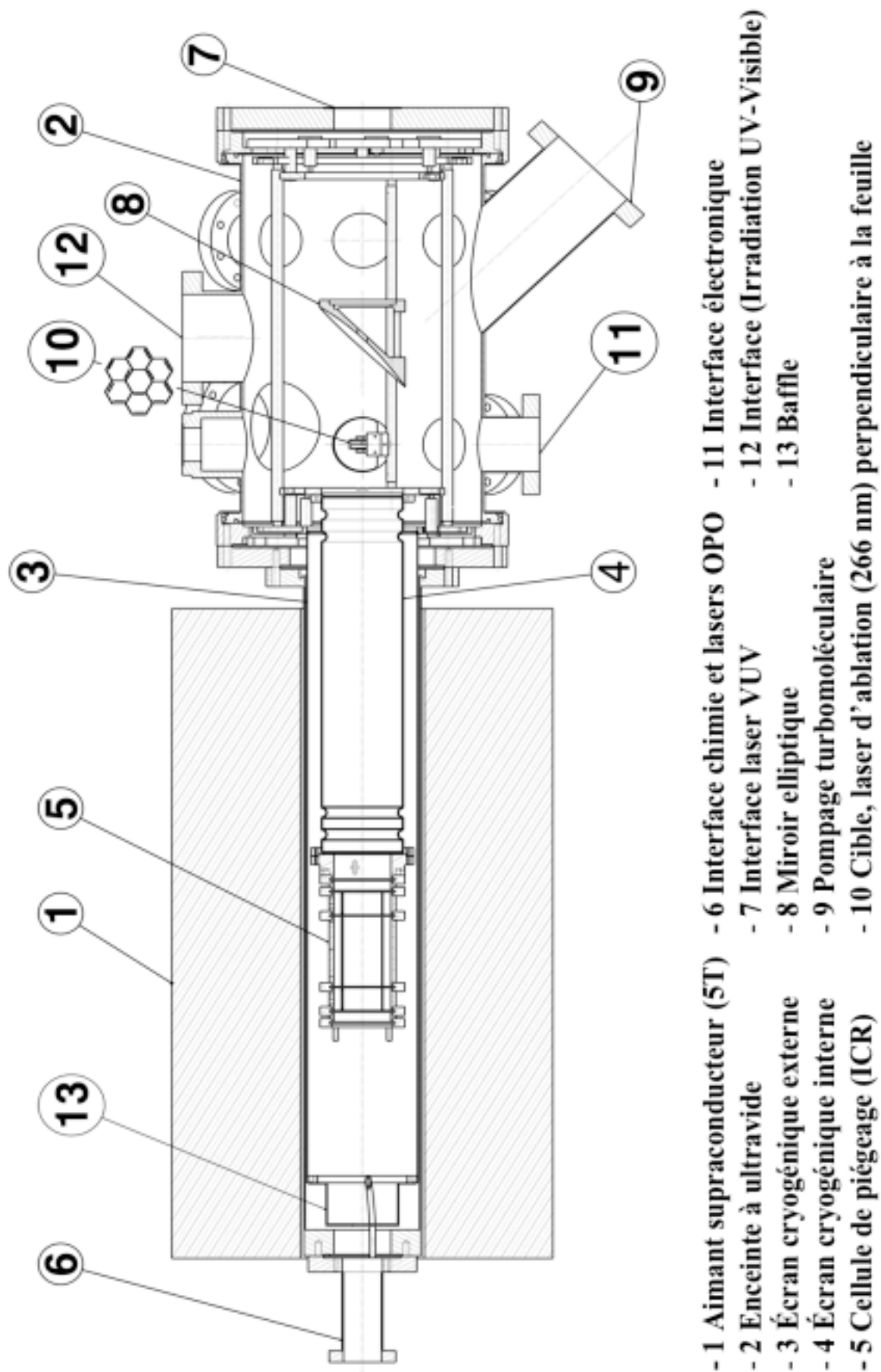


Figure 2.3: Schéma de principe du dispositif expérimental PIRENEA – Échelle: 1/5.

Équipement ultravide, Environnement cryogénique

Le piège à ions, cœur du dispositif, est contenu dans une enceinte à vide. L'ultravide de l'enceinte (d'un volume total de 34.6 l) est obtenu par un groupe de pompage. Le choix des pompes a été guidé par les contraintes d'ultravide. Une pompe primaire biétagée à palettes (*Pfeiffer*) crée un vide primaire de l'ordre de 10^{-3} mbar mesuré par une jauge Pirani. Le vide secondaire est obtenu par utilisation d'une pompe turbomoléculaire (*Pfeiffer*) et mesuré par une jauge Penning à cathode froide (gamme de pression entre 10^{-3} et 10^{-11} mbar).

Enfin, deux écrans thermiques montés dans l'enceinte à vide et refroidis par les deux étages d'un cryogénérateur à détente d'hélium (*Coolpak, Leybold*) permettent d'obtenir des températures basses au niveau du piège à ions et un pompage cryogénique supplémentaire. L'écran externe atteint en moyenne une température de 80 K tandis que l'écran interne descend jusqu'à 35 K. Ces basses températures permettent d'améliorer la qualité du vide à l'intérieur de la cellule par condensation des molécules résiduelles sur les parois froides (le cryopompage n'est cependant efficace que pour des espèces ayant une pression de vapeur saturante suffisamment élevée). De plus, l'obtention d'un bon vide requiert un choix des matériaux scrupuleux et un nettoyage rigoureux de chaque élément introduit dans l'enceinte de PIRENEA (procédure de nettoyage avec cuve à ultra sons et alcool), ainsi qu'un étuvage de l'enceinte après une remise à l'air.

À ce jour, les performances de la mise en froid du dispositif sont donc de 35 K pour un vide résiduel de l'ordre de quelques 10^{-11} mbar (alors qu'il est de l'ordre 10^{-9} mbar à 300 K). Les conditions d'ultravide atteintes permettent de considérer que les collisions entre les ions piégés et le gaz neutre résiduel sont suffisamment rares pour ne pas perturber les phénomènes observés. Chaque ion peut être considéré comme isolé. Ainsi, les espèces piégées soumises à aucune perturbation de leur environnement, peuvent alors par exemple être irradiées par des photons UV/visibles pour étudier leur photodissociation en compétition avec l'émission IR. En effet, un calcul simplifié du libre parcours moyen d'une molécule de coronène ($C_{24}H_{12}$) piégée dans un environnement tel que $T = 300$ K et $P = 10^{-8}$ mbar, montre que le taux collisionnel est de l'ordre de 1 collision chaque 10 secondes. Ce taux est assez faible pour permettre l'étude des phénomènes de photophysique dont les temps caractéristiques sont autour de 1 s.

Interface photophysique

L'interface photophysique de PIRENEA permet d'étudier les échanges radiatifs (absorption électronique, émission IR) en compétition avec les processus de fragmentation. Pour cela, nous disposons d'une lampe à arc Xénon de puissance 150 W (*modèle Photomax 60100, Oriol*) dont le rayonnement (\sim continuum UV-Visible) est focalisé au centre de la cellule de piégeage par un miroir elliptique hors d'axe et peut être sélectionné

par des filtres colorés refroidis. La deuxième source qui équipe l'interface photophysique est un laser accordable entre 400 nm et $\sim 2 \mu\text{m}$ (laser OPO, *Continuum*) permettant ainsi la caractérisation du spectre électronique des espèces piégées. Dans un futur proche, l'installation d'une source VUV (10.5 eV) permettra d'étudier la photodissociation induite par un photon VUV unique (cas interstellaire) et non par absorption successive de plusieurs photons UV-Visible (cas actuel du chauffage avec la lampe à arc Xénon ou le laser OPO dans PIRENEA). En effet, dans le milieu interstellaire, les PAH absorbent un à un les photons UV des étoiles, le temps caractéristique entre l'absorption de deux photons étant en général beaucoup plus long que le temps de relaxation par émission infrarouge (Joblin & Mulas, 2008).

Interface chimie

L'injection contrôlée de gaz et de vapeurs neutres (ex: H_2O) dans l'enceinte de PIRENEA permet d'ouvrir un autre domaine d'étude centré sur les réactions ion/molécule, études qui peuvent être combinées dans PIRENEA avec l'étude de la photodissociation du produit de la réaction. La difficulté des expériences menées à froid ($\sim 35 \text{ K}$) reste cependant la condensation du gaz injecté sur les écrans cryogéniques y compris le piège.

Une description détaillée de l'aménagement de cette interface chimie, les solutions envisagées pour remédier au problème du collage sur les écrans froids ainsi que la procédure de calibration indispensable pour extraire des taux de réaction à partir des résultats expérimentaux font l'objet des Chapitres 3 et 4.

Détection de fuites

Un spectromètre de masse de type quadropôle (*QMS 200, Balzers*) placé sur l'enceinte à vide permet de détecter les éventuelles fuites du système à vide. Le spectre de masse des gaz de l'enceinte révèle la présence d'une fuite si le rapport N_2/O_2 mesuré est celui de l'air ($\text{N}_2/\text{O}_2 \sim 4$). Un gaz traceur tel que l'hélium qui possède une bonne qualité de diffusion (faible taille) est alors utilisé pour localiser la fuite. Injecté au contact des brides, l'hélium s'infiltre alors rapidement dans l'enceinte et est aussitôt détecté par le spectromètre de masse.

Mobilité du système

L'ensemble du dispositif (enceinte, écrans, piège, cible...) se déplace sur des rails, et pénètre dans l'entrefer d'un aimant fixe (un supraconducteur non blindé de 5 T, *Oxford Instrument*) facilitant ainsi l'étuvage du dispositif. La photographie de l'expérience (Figure 2.2) montre l'ensemble du dispositif expérimental entièrement rentré dans l'aimant.

2.3 Principe et description du dispositif expérimental

Ce paragraphe explique de manière globale le fonctionnement d'une expérience FTICR-MS à travers la description des différentes étapes suivantes qui la constitue:

1. La création, le piégeage, et le mouvement des ions dans un environnement né du couplage d'un champ magnétique (\vec{B}) avec un potentiel électrostatique proche d'une forme quadripolaire (\vec{E}).
2. L'excitation en cohérence du mouvement cyclotronique, la détection du signal image sur les plaques de détection, et l'analyse des fréquences cyclotroniques par transformée de Fourier.
3. Les limites des performances de la cellule ICR de PIRENEA.

Les aspects théoriques s'appuient sur une littérature abondante consacrée à la technique FTICR-MS (Marshall et al., 1990 ; Marshall et al., 1992 ; Guan et al., 1995, par exemple).

2.3.1 Description du FTICR PIRENEA

Les équipements et interfaces de PIRENEA ont déjà été présentés dans le paragraphe 2.2. Dans cette partie, nous nous limiterons à une description interne de PIRENEA en suivant le chemin parcouru par les ions au sein du dispositif et en commentant les phénomènes qu'ils y subissent.

2.3.1.1 De la préparation d'un échantillon à la production des ions

Dans le cas des PAH, l'échantillon est préparé à partir de 30 mg de coronène $C_{24}H_{12}$ (pur à 97%) solide (*Sigma-Aldrich*) dilué dans ~ 1 ml de toluène. Ces deux produits sont ensuite mélangés par agitation magnétique pendant une heure minimum jusqu'à obtenir une suspension homogène. La solution obtenue est déposée au goutte à goutte sur le support du porte-échantillon (Figure 2.4). Un chauffage léger de la cible (40°C) permet d'obtenir un dépôt uniforme par évaporation du solvant. Cet échantillon solide est introduit dans l'enceinte à ultravide de PIRENEA par le biais d'un sas d'introduction (cf. Figure 2.2) qui permet à l'échelle de l'heure le transfert d'un nouvel échantillon au lieu d'une semaine qui serait nécessaire en cas de remise à l'air de l'ensemble du dispositif.

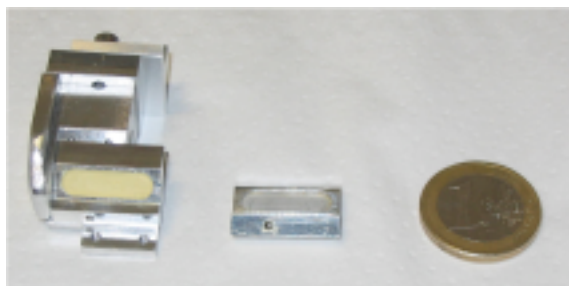


Figure 2.4: Cible et porte-cible avec un dépôt jaunâtre de coronène.

Pour déterminer l'évaporation de la pastille solide dans l'enceinte à vide, la pression de vapeur saturante du coronène a été estimée par la loi de Clapeyron :

$$P_{sat} = P_0 \exp\left(\frac{-\Delta H}{k_B T}\right) \quad (2.1)$$

dont les valeurs empiriques P_0 et $\Delta H(K)$ ont été déterminées par Verstraete (1990): $P_0 = 10^{11}$ torrs et $\Delta H(K) = 3060 + 39.8M$. À température ambiante (300 K), la pression de vapeur du coronène est de l'ordre de $2.5 \cdot 10^{-11}$ mbar. Sachant qu'à cette même température, le vide résiduel dans l'enceinte vaut 10^{-9} mbar, l'évaporation de la pastille de coronène n'altère pas le vide résiduel.

Comme le représente le schéma global de PIRENEA (cf. Figure 2.3), les ions sont produits par ablation laser sur la pastille solide à l'extérieur de la cellule avec un Nd-YAG quadruplé ($\lambda=266$ nm) pulsé à 1 Hz ou en déclenchement manuel (*modèle Surelite SL I-10, Continuum*) dont l'intensité en sortie du laser est de 82 mJ.

Un montage d'atténuation suivi d'un dispositif afocal a été installé pour optimiser les conditions d'ablation en fonction de la cible à étudier, et augmenter la reproductibilité de la quantité d'ions piégés.

Lors de l'impact laser, la température de la pastille solide s'élève brusquement pour induire la formation d'un micro-plasma, mélange d'électrons, de molécules neutres, et d'ions (Müller, 1994) qui interagissent entre eux. À la longueur d'onde 266 nm, les PAH neutres présentent des fortes transitions d'absorption leur permettant d'absorber successivement deux photons et de s'ioniser. Pour une énergie du laser plus importante, les espèces ionisées sont fragmentées.

Alors que les espèces neutres se condensent très rapidement sur les parois froides, les ions évoluent dans un gradient de champ magnétique à l'intérieur de l'écran thermique interne pour venir se piéger au centre de la cellule ICR également appelée piège de Penning.

2.3.1.2 La cellule ICR

Le cœur du dispositif PIRENEA repose sur le principe d'une cellule de piégeage à résonance cyclotronique ionique (ICR). Cette technique a été initiée par les recherches de Lawrence & Edlefsen (1930). Ce n'est que beaucoup plus tard que la technique de détection par transformée de Fourier a été associée à la cellule de piégeage (Comisarow et al., 1975, 1984 ; Rubel, 1988 ; McIver et al., 1989) permettant ainsi d'augmenter la vitesse d'acquisition, d'optimiser le rapport signal sur bruit, et surtout d'améliorer la résolution en masse. Depuis ces premiers développements, le nombre de dispositifs de Spectrométrie de Masse à Transformée de Fourier de la Résonance Cyclotronique des Ions (FTICR-MS) n'a cessé de croître au sein de la communauté de spectrométrie de masse dans des domaines scientifiques variés tels que la chimie, la biochimie, les sciences de la matière, et l'astrophysique.

Les atouts de cette technique sont nombreux : l'alliance de la haute résolution et de la précision en masse est importante pour les études analytiques ; la capacité de piégeage pour les études de photodissociation et les études de réactions chimiques ion/molécule.... La revue de Marshall & Scheikhard (1992) donne une description détaillée des développements techniques produits autour des dispositifs FTICR-MS.

La cellule de PIRENEA, comme le montre la photographie 2.6 est une cellule à géométrie cylindrique et ouverte, de diamètre ϕ de 62 mm et de longueur d de 160 mm, se distinguant ainsi des pièges classiques où les plaques de piégeage sont positionnées perpendiculairement aux autres plaques comme le montre la figure 2.5 qui présente différentes géométries possibles de pièges à ions : cubique, cylindrique et hyperbolique.

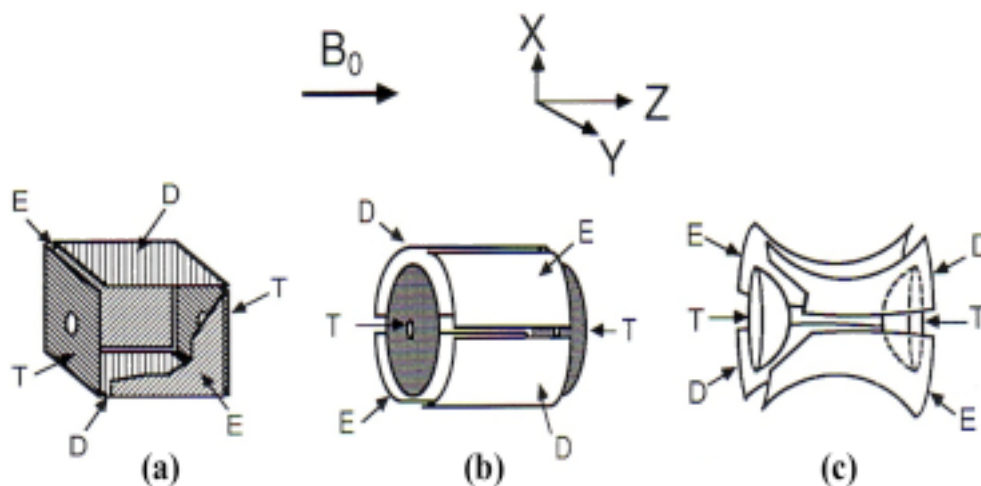


Figure 2.5: Pièges à ions de différentes géométries : cellule cubique (a), cylindrique (b) et hyperbolique (c). Les plaques d'excitation, de détection et de piégeage sont notées respectivement E, D, T (figure extraite de Grosshans et al., 1991).

d est la distance entre les deux électrodes de piégeage soit la longueur du piège et x, y, z sont les coordonnées des ions dans le piège (cf. Figure 2.7).

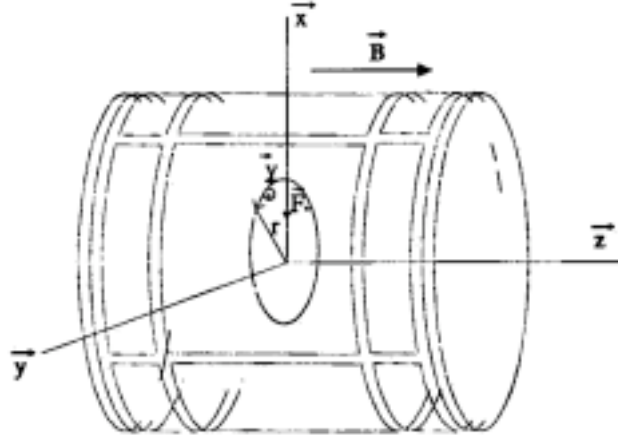


Figure 2.7: Schéma de la cellule ICR (par convention, la direction du champ est selon l'axe « z »).

L'équation du mouvement des ions soumis aux actions combinées d'un champ magnétique axial \vec{B}_0 (confinement radial), et d'un champ électrique quadripolaire $\vec{E} = -\vec{\nabla}V(x, y, z)$ (confinement axial):

$$\vec{F} = m \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{F}_E + \vec{F}_{B_z} = q\vec{E} + q(\vec{v} \wedge \vec{B}_0) \quad (2.3)$$

où m, q, \vec{v} représente la masse, la charge et la vitesse de l'ion, devient alors:

$$\begin{bmatrix} \ddot{x} \\ \ddot{y} \\ \ddot{z} \end{bmatrix} = \omega_c \begin{bmatrix} \dot{y} \\ -\dot{x} \\ 0 \end{bmatrix} + \omega_z^2 \begin{bmatrix} x/2 \\ y/2 \\ -z \end{bmatrix} \text{ avec } \omega_c = \frac{qB_0}{2\pi m} \text{ et } \omega_z = \frac{1}{2\pi d} \sqrt{\frac{4q\alpha V_0}{m}} \text{ (où } \omega = 2\pi\nu) \quad (2.4)$$

La solution pour le mouvement parallèle au champ électrique (axe z) est un mouvement oscillatoire de piégeage dont la fréquence est ν_z . Dans le plan (x, y) , la fréquence cyclotronique pure, ν_c , déduite du mouvement d'une particule chargée dans un champ magnétique axial est perturbée par la composante radiale du champ électrique. Celle-ci entraîne une dérive du centre du mouvement cyclotronique le long d'une équipotentielle. C'est pourquoi le couplage de ces deux mouvements périodiques génère deux autres fréquences qui apparaissent lors de la résolution des équations du mouvement dans le plan (x, y) :

$$\begin{cases} \nu'_c = \frac{\nu_c}{2} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{2\nu_z^2}{\nu_c^2}} \right) & \text{fréquence cyclotronique effective} \\ \nu_m = \frac{\nu_c}{2} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{2\nu_z^2}{\nu_c^2}} \right) & \text{fréquence magnétron} \end{cases} \quad (2.5)$$

Récapitulatif des mouvements des ions dans une cellule ICR:

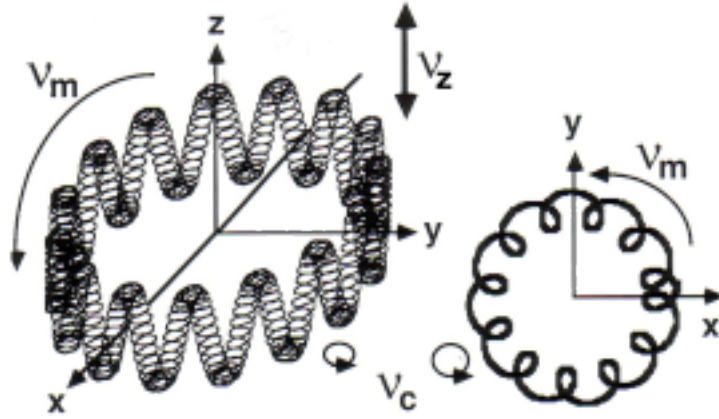


Figure 2.8: Récapitulatif des mouvements d'un ion piégé dans une cellule ICR.

Les ions piégés au centre d'une cellule ICR adoptent un ensemble de trois mouvements oscillatoires, schématisé Figure 2.8, de fréquences respectives ν_c , ν_z et ν_m , qui peuvent être reliées entre elles par les expressions:

$$\begin{cases} \nu_c' + \nu_m = \nu_c \\ \nu_c' \cdot \nu_m = \frac{\nu_z^2}{2} \end{cases} \quad (2.6)$$

Ainsi, dans nos conditions expérimentales, les fréquences théoriques ν_c , ν_z , ν_m et ν_c' sont respectivement de l'ordre de 254060 Hz, 4102 Hz, 33 Hz et 254027 Hz pour un ion coronène ($m/z = 300.0939$). Suite à ces mouvements oscillatoires, l'énergie cinétique de cet ion est de 0.026 eV à 300 K (pour un rayon orbital cyclotronique, $r = \sqrt{2mkT}/qB_0$, de 0.08 mm, cf. p106 de Pech, 2001).

2.3.3 Excitation et détection des ions

2.3.3.1 Principe général de l'excitation/détection

En l'absence d'excitation, le mouvement des ions ne peut générer un signal électrique observable. En effet, une fois formés et piégés au centre de la cellule ICR, les ions de même rapport m/z tournent à leur fréquence cyclotronique ω_c sur des rayons de faible amplitude (cf Figure 2.9 (a)) et avec une certaine distribution de phase. Aussi, chaque charge induite sur une plaque de détection par un ion donné sera en moyenne compensée par la charge induite sur l'électrode opposée par un autre ion en opposition de phase. Les ions piégés ne peuvent donc pas être détectés de par leur mouvement oscillatoire propre. Il est donc nécessaire d'extraire les ions de leurs orbites initiales restreintes et de mettre leur mouvement en cohérence spatiale comme le montre le schéma 2.9 (b).

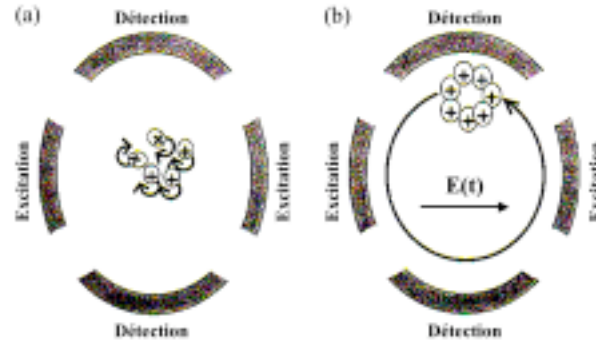


Figure 2.9: Schéma (a) du mouvement cyclotronique incohérent des ions et (b) du mouvement cohérent obtenu par un signal radiofréquence résonant avec la fréquence cyclotronique effective des ions (V_c').

Pour se faire, un signal radiofréquence dipolaire dont la transformée de Fourier couvre la fréquence cyclotronique de l'ion (ω_c) est appliqué sur les deux électrodes d'excitation (Marshall et al., 1992). Les ions à la fréquence ω_c entrent alors en résonance avec le signal d'excitation et sont propulsés de façon cohérente sur une orbite de rayon suffisant pour induire un courant image sur les deux électrodes de détection. Le traitement de ce signal après amplification permet de déterminer le rapport m/z des ions présents dans le piège. Il est fondamental que l'amplitude de l'excitation soit bien contrôlée. En effet, une amplitude trop importante peut conduire à des rayons de giration supérieurs aux dimensions de la cellule. Dans ces conditions, les ions heurtent les électrodes et sont perdus.

2.3.3.2 Types d'excitation

Plusieurs types de signaux d'excitation sont utilisés en spectrométrie de masse par transformée de Fourier. Les ions sont rapidement accélérés quand leur fréquence cyclotronique entre en résonance avec la fréquence d'excitation (Comisarow et al., 1975). La technique SWIFT (Marshall et al., 1985) utilisée dans notre montage permet de générer des signaux avec une amplitude constante pour toute la gamme de fréquences choisies, et avec une bonne sélectivité en fréquences (cf. Figure 2.10).

2.3.3.3 Rayon de giration

Le mode d'excitation des ions consiste à envoyer un créneau de tension symétrique sur les plaques d'excitation (+U sur l'une, -U sur l'autre) pendant un temps d'excitation t_{exc} plus court que la période de l'orbite cyclotron. Ainsi, si l'amplitude U est suffisante, la force exercée par ce champ électrique E est très supérieure à la force magnétique qui peut être négligée. Pendant la période d'excitation, l'équation du mouvement des ions peut s'écrire:

$$m \frac{dv}{dt} = qE = 2 \frac{qU}{\phi} \beta \quad (2.7)$$

où ϕ est la distance séparant les plaques d'excitation soit le diamètre de la cellule et le paramètre correctif β est dû à la forme géométrique du piège, il a été estimé à 0.92 grâce à

des simulations faites avec le logiciel SIMION (Pech, 2001).

L'énergie apportée aux ions par une excitation sinusoïdale d'amplitude U étant supérieure à leur énergie initiale, on peut en déduire que la vitesse atteinte par les ions à la fin de l'excitation est:

$$v = 2 \frac{qUt_{exc}}{m\phi} \beta \quad (2.8)$$

À la fin de l'impulsion, les ions sont de nouveau guidés par le champ magnétique suivant un mouvement de pulsation: $\omega_c = qB_0/m$. L'énergie acquise lors de l'excitation quadripolaire étant conservée ($v = \omega_c r$), le rayon de giration, pour une fréquence donnée, s'écrit:

$$r_{gir} = 2 \frac{Ut_{exc}}{\phi B_0} \beta \quad (2.9)$$

Par contre, pour une bande de fréquences (excitation SWIFT), l'expression précédente devient (Guan & Mc Iver Jr, 1990):

$$r_{gir} = 2 \frac{U}{\phi B_0} \sqrt{\frac{t_{exc}}{\Delta\nu}} \beta \quad (2.10)$$

Il est important de noter que cette expression est indépendante du rapport m/z ce qui implique que tous les ions sont excités sur un même rayon orbital cyclotronique si l'excitation radiofréquence possède une amplitude constante quelles que soient les fréquences cyclotroniques. L'excitation des ions a été faite par la méthode SWIFT, en spécifiant le temps d'excitation ($t_{exc} = 0.8$ ms), la gamme de fréquence couverte par le signal ($\Delta\nu = 450$ kHz), et l'amplitude du signal temporel A établit à 50% de la tension fournie U' par la carte du générateur arbitraire fixée à ± 5 V. Avant d'être appliquée sur les plaques d'excitation, l'amplitude du signal est amplifiée par un amplificateur de gain (G_{amp}) d'un facteur 20. La tension U exprimée dans l'équation 2.10 et reliée aux paramètres précédents par la relation $U = U'AG_{amp}$ vaut alors 50 V. D'après ces conditions, le calcul montre que les ions coronène sont amenés sur des rayons de giration cyclotronique de l'ordre de 12.5 mm. Un rayon plus grand conduit à une perte des ions ce qui semble indiquer un grand rayon magnétron (cf. Figure 2.8).

Outre sa fonction première dans la détection des ions, le signal d'excitation peut être aussi utilisé pour éjecter une certaine gamme de masses d'ions de la cellule de piégeage. L'éjection sélective impose d'augmenter l'amplitude du signal d'excitation ce qui accroît le rayon de giration des ions de telle sorte que les ions sortent de la trajectoire et viennent heurter les plaques d'excitation/détection. Cette méthode dite « d'éjection » permet au cours d'une expérience FTICR-MS de conserver dans le piège seulement les ions de rapport m/z que l'on souhaite étudier.

2.3.3.4 Détection des ions

Après une courte période d'excitation, tous les ions tournent en phase dans la cellule avec des vitesses caractéristiques du rapport m/z . En passant au voisinage des électrodes de détection, l'ensemble du nuage d'ions induit un courant image dans ces dernières. La contribution de chaque paquet d'ions au signal détecté résultant est proportionnelle au nombre d'ions présents dans le paquet. Après avoir été converti en tension, ce signal est amplifié puis numérisé. Une transformée de Fourier de ce signal temporel permet enfin d'extraire toutes les fréquences et les amplitudes correspondantes du signal et de les convertir en rapport m/z grâce à la relation 2.4 du § 2.3.2 entre la fréquence cyclotronique de chaque ion et son rapport m/z . Nous obtenons ainsi un spectre de masse, sur lequel est reportée l'abondance relative des différents ions présents en fonction de leur rapport m/z . En pratique, le spectre de masse est obtenu sur une espèce connue car les valeurs expérimentales diffèrent des valeurs théoriques (valeur absolue exacte du champ magnétique non caractérisée). Après un certain temps, le nuage d'ions perd sa cohérence et les ions se relaxent au centre du piège (schéma 2.9 (a)). La technique FTICR-MS offre donc un moyen non destructif permettant de connaître à tout moment les espèces présentes dans le piège. Une séquence d'acquisition d'un spectre de masse a été schématisée sur la Figure 2.10.

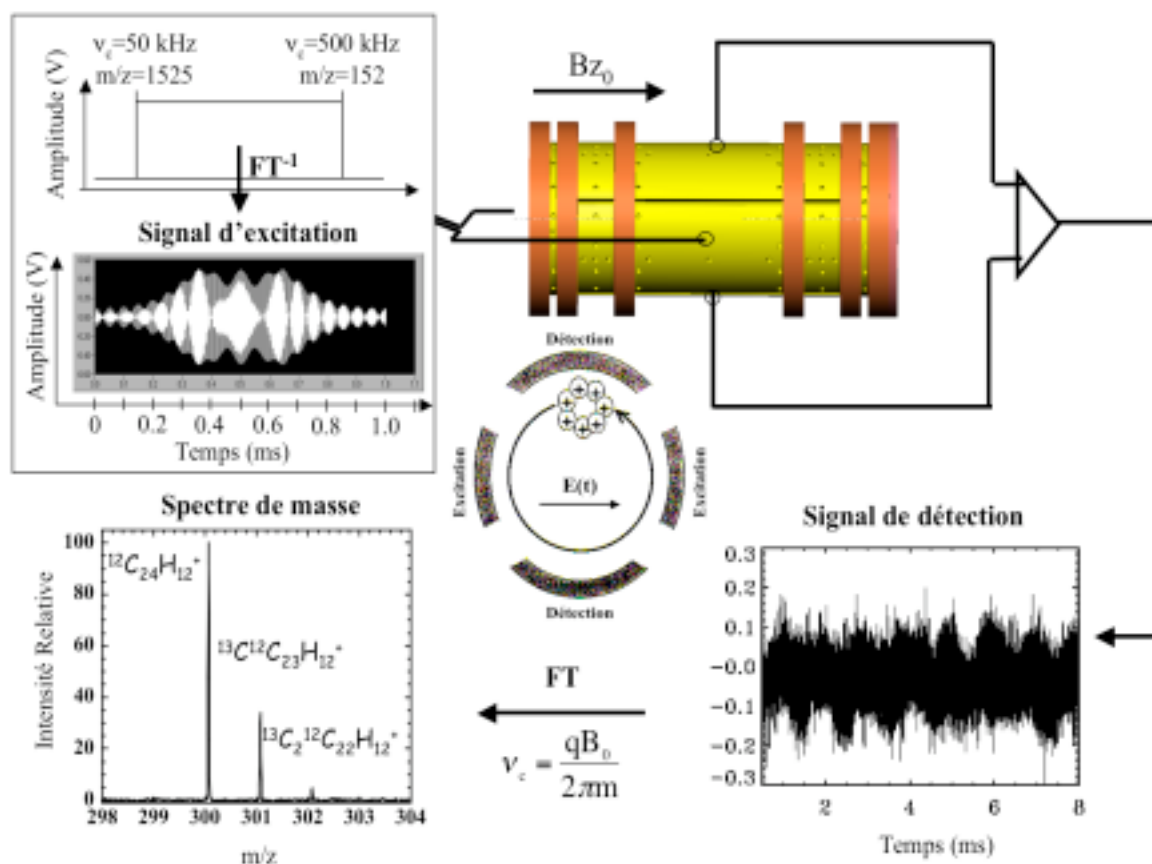


Figure 2.10: Schéma de principe de la cellule de piégeage de PIRENEA. Détection des ions coronène $^{12}\text{C}_{24}\text{H}_{12}^+$ ($m/z = 300.0939$), $^{13}\text{C}^{12}\text{C}_{23}\text{H}_{12}^+$ ($m/z = 301.0996$) et $^{13}\text{C}_2^{12}\text{C}_{22}\text{H}_{12}^+$ ($m/z = 302.1029$).

2.3.4 Performance du piège

Bien que l'ensemble de ce dispositif nous permette de piéger et d'étudier une population d'ions pendant des durées allant jusqu'à plusieurs minutes, il possède quelques limitations que nous allons présenter.

2.3.4.1 Limite du nombre d'ions

Le confinement des ions est réalisé le long de la direction du champ magnétique grâce à un puits de potentiel électrostatique créé en appliquant une tension positive (pour les ions positifs étudiés) de 4 V sur les électrodes de piégeage interne et 18 V sur les anneaux de piégeage (cf. Figure 2.6). Ceci résulte en un potentiel de l'ordre de 0.2 V au centre du piège (calculs effectués avec SIMION). En modélisant le paquet d'ions formés par une sphère homogène de rayon R et de densité uniforme de charges ρ , le potentiel $V_{\text{sphère}}$ créé à la surface de cette sphère est alors égale $Q/4\pi\epsilon_0 R$ où Q la charge totale contenue dans la sphère vaut $4\pi R^3 \rho$. Une condition nécessaire au piégeage est donc que le piégeage créé par les ions $V_{\text{sphère}}$ soit inférieur au potentiel de piégeage. Un ordre de grandeur du nombre maximum d'ions piégés (10^6) peut être obtenu en supposant le diamètre de la sphère d'ions égal au diamètre du piège. Au-delà de cette valeur, les ions sont éjectés du piège.

Le nombre d'ions formés ($\sim 5 \cdot 10^{10}$, d'après Pech, 2001) par ablation laser est supérieur à la capacité du piège ($\sim 10^6$ ions). En travaillant dans de telles conditions de saturation de la cellule en ions, une bonne reproductibilité des expériences est assurée.

2.3.4.2 Résolution et précision en masse

L'avantage du spectromètre de masse FT-ICR provient de la grande précision avec laquelle il est possible de mesurer une fréquence par des techniques classiques de digitalisation et de transformation de Fourier. La fréquence la plus élevée mesurable est donc limitée par la fréquence de digitalisation, et la résolution en masse par le produit $N \cdot \delta t$ avec N , le nombre de points détectés ($2^{11} < N_{\text{PIRENEA}} < 2^{20}$ canaux) et δt l'échantillonnage temporel variant de $0.05 < \delta t_{\text{PIRENEA}} < 10 \mu\text{s}/\text{point}$. Cette limite théorique n'est pas le facteur limitant en pratique. La limitation de la résolution en masse $\Delta m/m$ est en effet essentiellement due à l'amortissement du signal qui peut soit être lié aux collisions avec le gaz résiduel pendant la détection (cf. Chapitre 4) soit à des effets plus subtils de perte de cohérence du nuage d'ions liés à la charge d'espace et/ou aux inhomogénéités des champs électrique et magnétique (Comisarow, 1982). Nous discuterons de ces processus au Chapitre 4. La qualité du vide est donc un des paramètres cruciaux pour obtenir une durée d'acquisition et donc une résolution la plus élevée possible.

Pour les expériences que j'ai menées, les spectres de masse ont généralement été obtenus pour un signal détecté sur un nombre de points $N = 524288$ et échantillonné à $\delta t = 1 \mu\text{s}/\text{point}$. La résolution obtenue est typiquement de l'ordre de 20000 ce qui est largement suffisant pour nos études.

2.3.4.3 Gamme de masse

La limite inférieure en masse dépend de la capacité d'exciter et de détecter les hautes fréquences. Dans notre cas, pour $^{12}\text{C}_{24}\text{H}_{12}^+$: $m/z = 300.0939$ et $\nu_c = 255.710$ kHz et pour C^+ : $m/z = 12.0000$ et $\nu_c = 6.395$ MHz.

La limite supérieure dépend quant à elle de la capacité de la cellule à piéger les ions. À cause de l'inhomogénéité radiale de champ électrique, il existe une valeur théorique limite de m/z pour laquelle $\nu'_c = \nu_m$. Au-delà de cette limite, la trajectoire des ions n'est plus stable. Cependant des problèmes apparaissent avant cette limite, notamment à cause des limites sur les durées d'acquisition du signal (élargissement des pics pour de très basses fréquences).

En pratique, le dispositif PIRENEA a été dimensionné pour piéger des ions de masse comprise entre $m/z = 12$ et $30\,000$ ce qui est donc tout à fait adapté pour les espèces ($m/z = 300$) mises en jeu dans cette thèse.

2.4 Exemple d'une séquence réactionnelle

Cette partie présente un aperçu des expériences significatives réalisées au sein de l'équipe PIRENEA suivi d'un exemple typique de séquence photodissociation/réaction ion/molécule effectuée au cours de ma thèse.

2.4.1 Type d'expériences réalisées

Les expériences typiques qui peuvent être réalisées concernent la photodissociation à ras du seuil (en compétition avec les processus de relaxation radiatifs, en particulier l'émission infrarouge) et les expériences de réactivité mettant en jeu l'association radiative. Ces réactions jouent un rôle fondamental dans la chimie interstellaire. Or, leur étude nécessite d'avoir accès à la fois aux faibles pressions et aux faibles températures. Peu de réactions ont pu être mesurées à ce jour dans ces conditions. Ceci est possible dans PIRENEA. En effet, les basses pressions auxquelles nous travaillons 10^{-11} - 10^{-9} mbar avant injection de gaz, 10^{-8} - 10^{-7} mbar pendant l'injection de gaz rendent peu probables les collisions à trois corps. Ainsi, comme pour les espèces présentes dans le milieu interstellaire, les mécanismes de désexcitation possibles sont la fragmentation ou le refroidissement radiatif des complexes de réaction.

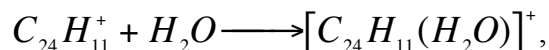
À ce jour, les expériences menées dans PIRENEA ont essentiellement concerné le cation du coronène, $\text{C}_{24}\text{H}_{12}^+$ et ses produits de photodissociation incluant les espèces $\text{C}_{24}\text{H}_n^+$ ($n = 11 - 0$) et des agrégats carbonés de plus petite taille C_m^+ ($m = 24 - 10$). Depuis deux ans, des études supplémentaires sont faites sur la dissociation de complexes organométalliques de type Fer-PAH.

Le coronène $C_{24}H_{12}$ est souvent utilisé comme analogue de PAH interstellaire car en plus d'être un bon candidat interstellaire (§ 1.1), c'est la molécule de structure compacte de plus grande taille (donc peu volatile) disponible chez les fournisseurs de produits chimiques tels que Aldrich Co. L'intérêt de pratiquer sur le coronène des expériences de photodissociation combinées ou non avec des réactions ion/molécule facilitera:

- ✓ la compréhension du processus de dissociation d'un cation PAH compact,
- ✓ l'étude de la stabilité de cet ion au rayonnement UV afin de mieux contraindre sa durée de vie dans les environnements astrophysiques,
- ✓ l'étude de la structure des complexes de réaction et des liaisons mises en jeu lors de l'interaction gaz/grain afin de mieux comprendre le rôle de ces systèmes dans la chimie interstellaire en particulier en terme d'abondance des espèces moléculaires,
- ✓ la mise en évidence de fragments plus stables (résultant de la cascade de photodissociation) ainsi que de nouvelles espèces (formées par association radiative) constituant des candidats interstellaires potentiels.

2.4.2 Séquence réactionnelle

Le schéma 2.11 décrit une procédure expérimentale typique de 2 minutes effectuée dans PIRENEA où photofragmentation et réaction ion/molécule sont combinées. L'exemple que nous présentons est une mesure de constante de vitesse pour la réaction suivante:



avec pour conditions expérimentales une température de 300 K et un vide résiduel de quelques 10^{-9} mbar.

Les cations $C_{24}H_{12}^+$ produits par ablation laser ($t = 0$ sur le schéma 2.11) présentent trois isotopes de rapport $m/z = 300$ (72%), $m/z = 301$ (24%), $m/z = 302$ (3%), les deux moins abondants sont éjectés 4.5 s après ablation laser (cf. Figure 2.11, spectre (a)). En effet, il est important d'attendre quelques secondes pour que les ions produits par ablation laser se relaxent radiativement avant de les isoler sélectivement, de les photodissocier ou bien d'admettre les réactifs neutres pour effectuer les réactions ion/molécule que l'on souhaite étudier. Une autre technique plus rapide pour thermaliser les ions consisterait à injecter un gaz collisionnel comme l'hélium.

Après avoir photodissocié le coronène pendant 0.5 s avec la lampe Xe ou la 5^{ème} harmonique d'un laser Nd:YAG ($\lambda = 213$ nm) (Figure 2.11, Spectre (b)), le fragment $C_{24}H_{11}^+$ est sélectionné en masse et détecté dans la cellule par spectrométrie de masse à transformée de Fourier associée 4 s après la fin de l'irradiation (Figure 2.11, Spectre (c)).

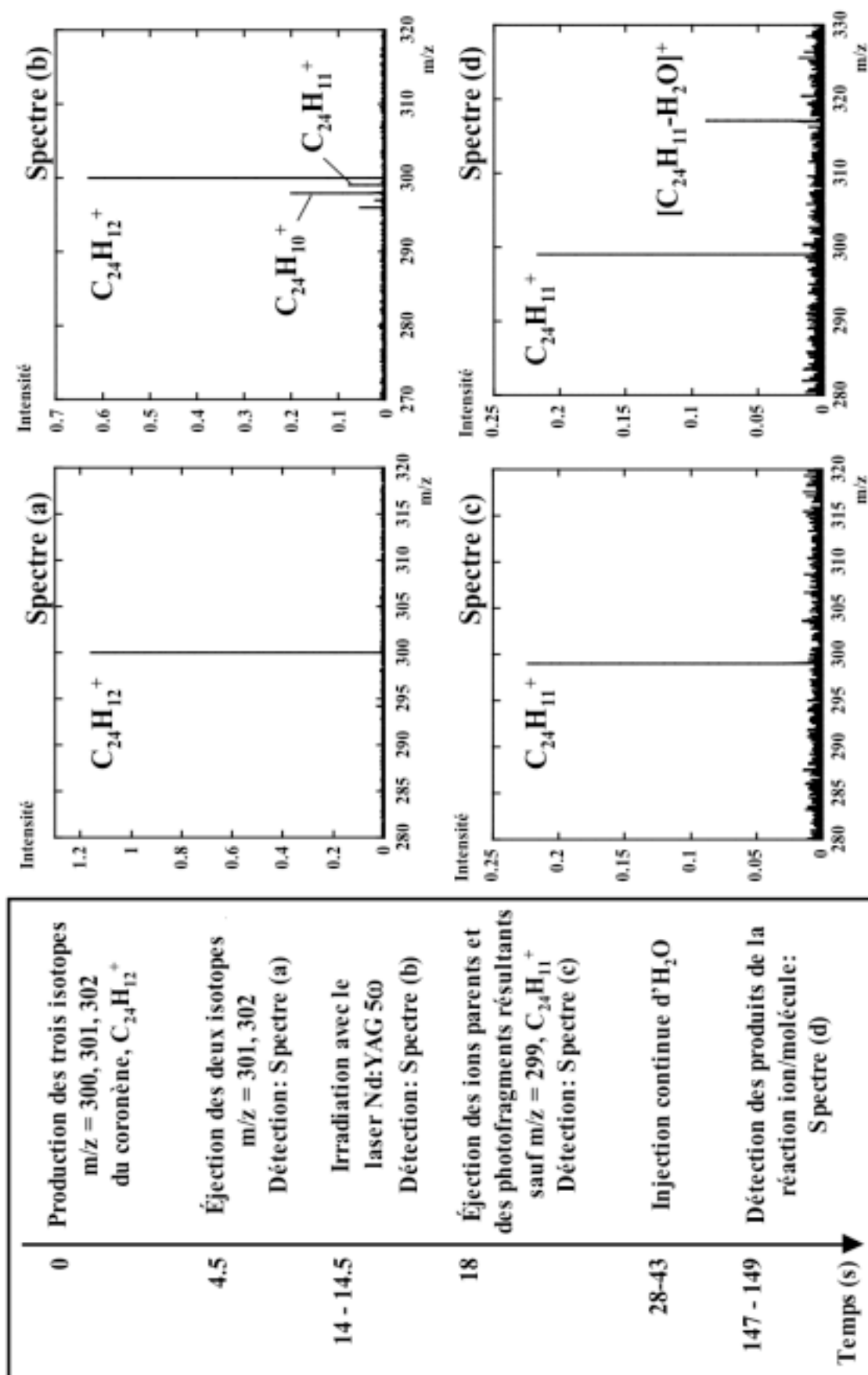


Figure 2.11: Exemple de séquence réactionnelle réalisée dans PIRENEA.

La vapeur d'eau stockée à une pression de 0.035 mbar est introduite 10 s plus tard et réagit sur le $C_{24}H_{11}^+$ pour former $[C_{24}H_{11}(H_2O)]^+$ comme on le voit sur le spectre (d) enregistré 100 s plus tard après la fin de l'introduction du gaz (Figure 2.11). Ce temps a été optimisé pour permettre à un maximum de gaz d'être pompé avant la commande d'excitation/détection. En effet, les collisions à grande vitesse du complexe avec les molécules H_2O résiduelles pourraient casser le complexe (pour un rayon cyclotronique de 12.5 mm, la vitesse estimée du coronène est de 20 km/s). Le délai entre l'arrêt d'injection de gaz et la détection se réduit à 30 s à 35 K puisque l'eau qui ne réagit pas se condense immédiatement sur les parois refroidies qu'elle rencontre (cf. Chapitre 4).

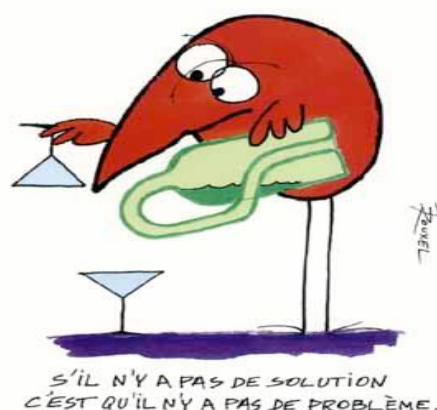
Dans notre dispositif, les opérations incluant l'éjection, l'excitation, la détection des ions et les commandes de type: mise en place des tensions sur le piège, ouverture de vannes et d'obturateurs sont pilotées par un programme qui a été développé sous Labview par Pierre Boissel. Les spectres présentés sur la Figure 2.11 sont effectués en une seule acquisition, cela suffit la plupart du temps mais dans certaines conditions, il peut être utile de répéter plusieurs fois le cycle (5 à 10) afin d'augmenter le rapport signal sur bruit du spectre final.

L'injection contrôlée de vapeurs et de gaz dans la cellule ICR de PIRENEA à basses températures est une opération difficile. En particulier à 35 K, sitôt introduite l'eau va préférentiellement venir se condenser sur les écrans cryogéniques et sur le piège plutôt que de réagir avec l'ion souhaité. Afin de comprendre et de minimiser ce problème, une étude approfondie a été réalisée dans le chapitre suivant sur les écoulements gazeux dans PIRENEA.

Chapitre III

Étalonnage et modélisation de l'injection de gaz

Les devises Shadok



Sommaire

3.1 OBJECTIFS	58
3.2 DESCRIPTION DE L'INTERFACE CHIMIE	60
3.3 THEORIE SUR LES GAZ ET ECOULEMENTS	62
3.3.1 Théorie cinétique des gaz	62
3.3.2 Rappels des différents régimes d'écoulements.....	64
3.4 CONDUCTANCES ET DEBITS DU SYSTEME D'INJECTION	66
3.4.1 Généralités sur le calcul des conductances	66
3.4.2 Formules en régime moléculaire	66
3.4.3 Conductances du système d'injection. Cas de N_2	67
3.4.4 Qualification du système d'injection de PIRENEA. Cas général.....	69
3.5 MESURES ET CALIBRATION DE PRESSIONS	71
3.5.1 Jauges et vannes: principe de fonctionnement et limites	71
3.5.2 Régimes d'injection de gaz	73
3.5.3 La jauge de Penning	74
3.5.4 Synthèse et analyse des résultats	80
3.5.4.1 Évolution des temps de montée et de descente en pression en fonction de la température.....	80
3.5.4.2 Effet du gaz et de la température	81
3.5.4.3 Voie gaz tampon.....	86
3.5.5 Modélisation.....	87
3.6 SYNTHESE DES RESULTATS	90

3.1 Objectifs

Comme nous l'avons vu précédemment au Chapitre II (§ 2.2), un des objectifs de l'expérience PIRENEA est de pouvoir mener des expériences de chimie pour de basses températures (35 K) du piège et de basses pressions (10^{-10} à 10^{-11} mbar) du vide résiduel recréant ainsi des conditions proches de celles du milieu interstellaire. Pour cela, PIRENEA dispose d'une interface chimie avec possibilité d'injection contrôlée de gaz et de vapeurs neutres. Pour pouvoir réaliser ces études de réactivité dans PIRENEA, il faut:

1. Tout d'abord, lutter contre la condensation sur les parois froides pour avoir suffisamment de gaz pour réagir dans la cellule.
2. Et enfin, pouvoir quantifier la quantité de gaz pour calibrer le taux de réaction.

3.1.1 Optimisation de l'injection de gaz pour limiter la condensation

Au début de ma thèse, cette injection de gaz se faisait par l'arrière du dispositif expérimental comme le montre l'interface 1 de la figure 3.1. Mais après plusieurs tentatives échouées de réactivité sur le coronène avec H_2O et O_2 alors que des tests préliminaires avaient donné des résultats probants, nous nous sommes lancés dans une campagne de calibration afin de comprendre et d'optimiser les écoulements gazeux dans PIRENEA.

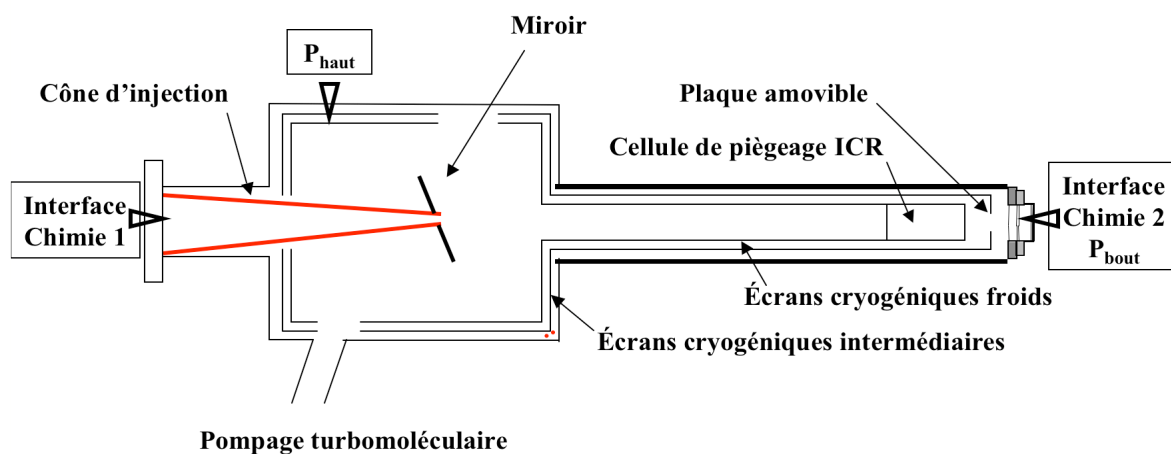


Figure 3.1: Emplacements 1 et 2 de l'interface chimie. Mesures de pression P_{haut} et P_{bout} .

En mars 2005, l'amélioration des performances des écrans cryogéniques, résultant d'un meilleur compromis entre la conductance thermique et la réduction des vibrations du doigt froid, permet de passer d'une température froide limite de ~ 80 K à 35 K sur le piège. Ceci rend encore plus difficile l'injection de gaz à partir de la position 1. Aussi malgré l'introduction d'un cône d'injection rapprochant du piège le point d'injection du gaz, nous devons abandonner cette configuration pour l'interface chimie. En effet, la quantité de gaz arrivant jusqu'au piège est trop faible à basses températures en raison d'une condensation sévère du gaz sur les parois froides du dispositif. L'expertise des résultats conduit donc à

réinstaller le banc chimie de l'autre côté du dispositif avec un accès direct au piège (cf. Interface 2, Figure 3.1).

	T _{ICR} (K)	P _{haut} (mbar)	P _{bout} (mbar)
Interface 1	300	1 10 ⁻⁷	9 10 ⁻⁸ / *6.5 10 ⁻⁸
	80	2.1 10 ⁻⁹	1.1 10 ⁻⁹
	35	*4.2 10 ⁻⁹	*2.6 10 ⁻¹⁰
Interface 2	300	1 10 ⁻⁷	2 10 ⁻⁷
	80	2.4 10 ⁻¹⁰	6 10 ⁻⁸
	35	1.9 10 ⁻¹⁰	4.0 10 ⁻⁸

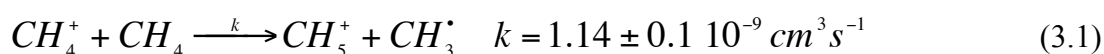
Table 3.1: Comparaison des deux configurations de l'interface chimie. Ces mesures de pressions ont été faites pour un flux d'injection de vapeur d'H₂O égal à 1 10⁻⁸ mbar m³s⁻¹ avec la plaque installée en bout de l'écran intermédiaire (cf. Figure 3.1) et sont corrigées des calibrations relatives des deux jauges comme expliqué au paragraphe 3.5.3.4. Les astérisques (*) représentent les valeurs obtenues avec le cône d'injection en place.

Un premier aperçu des améliorations apportées par le changement de configuration de l'interface chimie est donné dans la Table 3.1. Seule l'interface 2 nous permet, dans la zone du piège, d'accéder à des pressions de 10⁻⁸ et 10⁻⁷ mbar nécessaires aux études de réactions ion/molécule.

3.1.2 Quantification de la densité de gaz dans la cellule ICR de PIRENEA

La mesure de la densité de gaz dans la cellule de PIRENEA n'est pas si aisée. En effet, la présence du champ magnétique et la géométrie de l'expérience empêchent la mesure de pression au niveau de la cellule. La jauge de mesure P_{bout} n'a pu être installée que pour des campagnes de calibration sans champ magnétique (courant enlevé dans la bobine). Dans la configuration des expériences, la pression P_{haut} est mesurée par une jauge installée en face du groupe de pompage. Or, il existe un gradient de pression entre l'endroit où les molécules sont introduites, et l'endroit où la pression est mesurée qui doit dépendre de la nature des molécules injectées et de la température en raison du collage sur les écrans cryogéniques.

Pour les études de réactivité en cellule ICR, la technique utilisée pour quantifier la densité de gaz dans la cellule est la calibration avec une réaction ion/molécule dont la constante de vitesse est connue avec une bonne précision. Ainsi, la réaction d'autoprotonation du méthane (Anicich, 2003) est souvent utilisée:



Cependant, la production de CH₄⁺ se fait par une source d'électrons non disponible lors de

ma thèse sur PIRENEA. D'autre part, cette méthode n'est pas appropriée dans le cas de mesures à basses températures, où chaque gaz a son propre comportement de condensation (cf § 3.5.4.2).

Dans cette thèse, j'ai développé deux approches de travail: la première permet de caractériser les écoulements de gaz dans PIRENEA ainsi que les processus de condensation spécifique à chaque gaz, tandis que la deuxième plus originale permet de quantifier la densité de gaz dans la cellule ICR par amortissement du mouvement cyclotronique des ions (cf. Chapitre 4).

Dans ce chapitre, je me focalise sur le travail réalisé sur l'étalonnage et la modélisation du nouveau système d'injection de gaz ceci dans les conditions très particulières de l'expérience: ultravide (10^{-10} mbar, 10^{-11} mbar) et très basses températures ($35\text{ K} \leq T \leq 300\text{ K}$). Cette qualification se déroulera en deux parties:

- ❖ d'une part, par l'étude théorique des écoulement gazeux dans PIRENEA par le biais du calcul du débit des voies de chimie.
- ❖ d'autre part, par l'utilisation de mesures traditionnelles de pression (jauges de Penning).

3.2 Description de l'interface chimie

En Juin 2005, la nouvelle configuration "chimie", schématisée sur la figure 3.2, a été interfacée au dispositif PIRENEA pour permettre l'introduction de gaz neutre (gaz rares et molécules). PIRENEA est actuellement dotée de quatre voies de gaz: une voie d'injection de gaz tampon (VGT) et trois voies d'injection de gaz identiques (VG) (cf. Figure 3.2), l'une d'elles étant dédiée aux vapeurs condensables tels que l'eau. Cette voie est chauffée à 350 K pendant les expériences. Les gaz sont introduits dans l'enceinte au moyen d'une combinaison de vanne de fuite et de vanne pulsée. Les impulsions sont parfaitement reproductibles. Elles peuvent être utilisées soit pour produire des bouffées de gaz brèves soit pour établir une pression en palier dans l'enceinte après un temps de montée en pression propre à chaque gaz (cf. § 3.5.4.1).

Pour chacune des voies "VG", l'étanchéité vers l'enceinte à ultravide est assurée par sécurité hors des phases expérimentales par une vanne électropneumatique (V.E.P.). L'injection de gaz se fait entre la partie rampe à gaz et l'enceinte sous ultravide par ouverture d'une vanne électromagnétique (V.E.M.) secondée par une vanne à trois voies (V.3.V.). Cette dernière est reliée en circuit fermé au système de pompage de l'interface chimie (groupe de pompage turbomoléculaire) permettant ainsi la vidange du petit volume de gaz situé entre les vannes V.E.M. et V.3.V.. L'ensemble de ce dispositif est commandé par le programme de pilotage de l'expérience. Le débit du gaz injecté est régulé par une

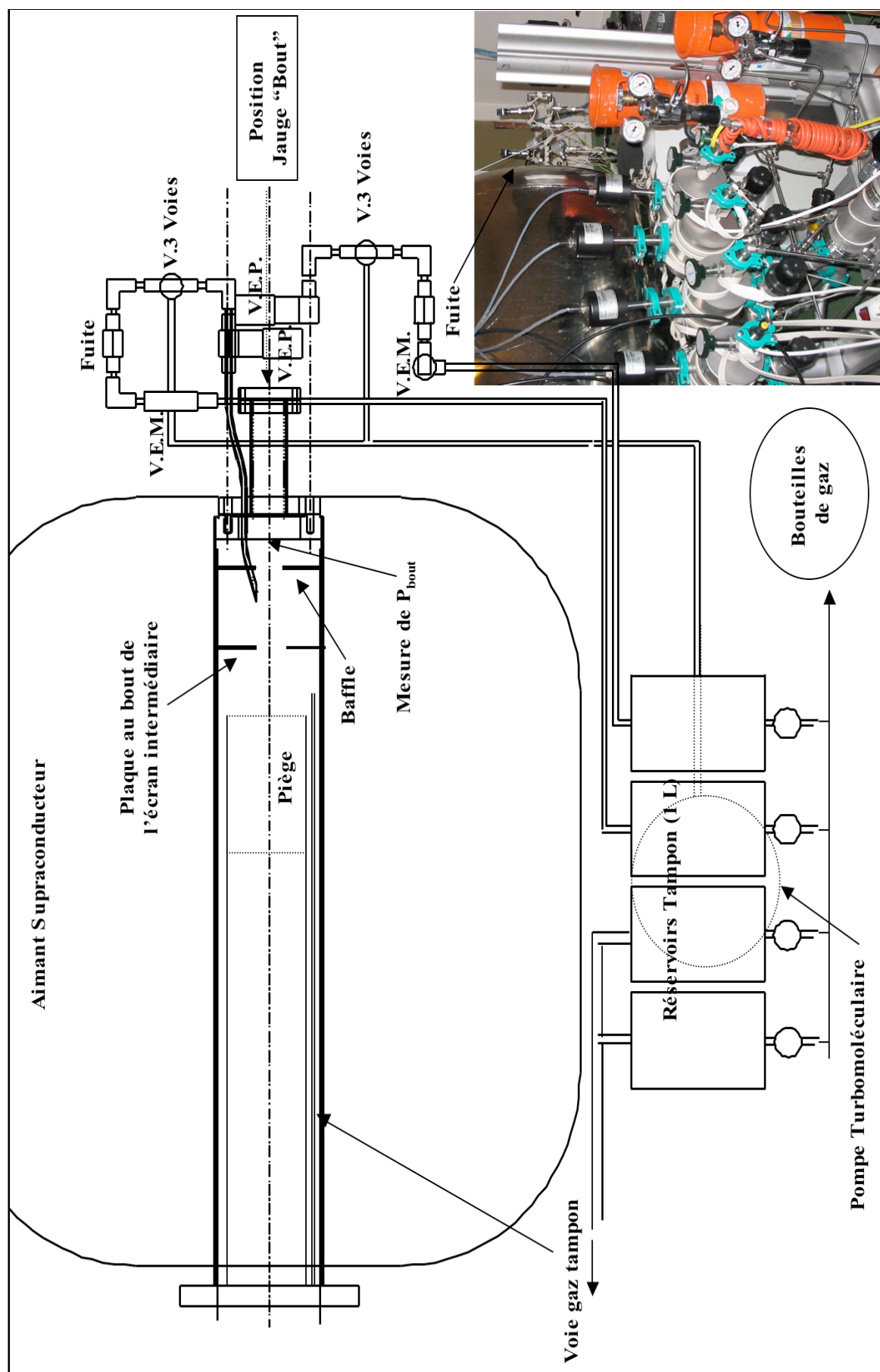


Figure 3.2: Interface chimie permettant l'introduction de gaz dans l'enceinte PIRENEA.

vanne de fuite (Fuite) située entre les deux vannes précédemment citées. En amont de ces vannes se situe un volume tampon contenant le gaz que l'on désire injecter dans l'enceinte, la pression ($P_{rés}$) étant contrôlée par une jauge absolue de type baratron (trois jauges 1 mbar et une jauge 10 mbar). En parallèle de ce système, un tube parcourant l'enceinte ultravide entre les deux écrans cryogéniques conduit le gaz tampon jusqu'au centre de la cellule ICR. Ce cheminement a le mérite de refroidir le gaz tampon avant collision avec les ions (en général, on utilise l'hélium). La voie VGT est uniquement contrôlée par une vanne électropneumatique assistée d'une vanne de fuite.

L'installation d'une rampe à vide en salle chimie (Figure 3.3) permet aussi bien de purifier par exemple les vapeurs d'eau par cycles de cristallisation/réchauffement successifs que de composer dans un ballon nos propres mélanges de gaz aux proportions souhaitées.

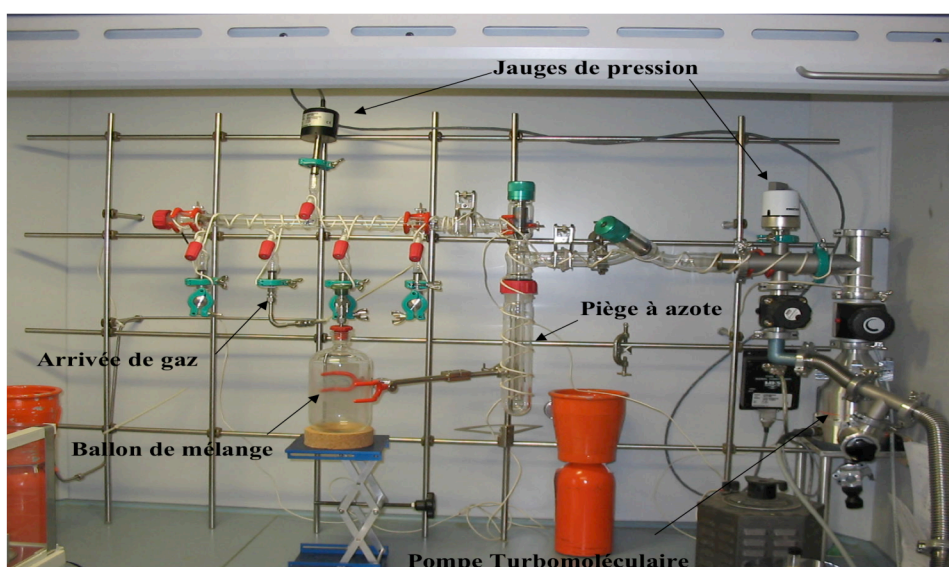


Figure 3.3: Rampe de gaz pour effectuer des mélanges et purifier les liquides.

3.3 Théorie sur les gaz et écoulements

Au cours de ce travail, nous avons eu besoin d'éléments de théorie cinétique des gaz et de notions sur les écoulements. Les définitions et les formules que nous avons utilisées sont résumées dans cette partie.

3.3.1 Théorie cinétique des gaz

À l'échelle microscopique, l'état du gaz est essentiellement défini en fonction de l'agitation ou du mouvement des molécules. Pour des pressions suffisamment faibles, le gaz présent dans une installation à vide peut être représenté par le modèle des gaz parfaits ($PV = nkT$). Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes:

- ❖ Les interactions entre molécules sont uniquement de type chocs élastiques.
- ❖ Entre deux chocs, le mouvement de chaque molécule est rectiligne et uniforme.
- ❖ Les positions et les vitesses tant en module qu'en direction sont réparties de manière aléatoire.

Pour caractériser l'état cinétique d'un gaz constitué de n molécules de masse m par unité de volume, nous écrirons qu'à l'instant t , le nombre de molécules de coordonnées \vec{r} se trouvant dans l'élément de volume \vec{dr} et dont les vitesses \vec{v} sont comprises dans l'élément \vec{dv} de l'espace des vitesses est défini par la relation:

$$dn = f(\vec{r}, \vec{v}, t) \vec{dr} \vec{dv} dt \quad (3.2)$$

On peut montrer que la fonction de distribution f peut s'écrire sous la forme:

$$f(v_x, v_y, v_z) = f(\vec{v}) = n \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{Mv^2}{2RT}\right) \quad (3.3)$$

où M est la masse moléculaire, R la constante des gaz parfaits et T la température.

ou bien de la façon suivante:

$$f(\vec{r}, \vec{v}, t) = n(\pi v_p^2)^{-3/2} \exp\left(-\frac{v^2}{v_p^2}\right) \quad (3.4)$$

faisant intervenir un certain nombre de grandeurs caractéristiques telles que:

- ❖ La vitesse la plus probable (maximum de $f(\vec{v})$):

$$v_p = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \quad (3.5)$$

- ❖ La vitesse moyenne:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{4}{\pi}} v_p \quad (3.6)$$

- ❖ Le libre parcours moyen λ représente la distance moyenne que peut parcourir une molécule quelconque de gaz entre deux chocs intermoléculaires:

$$\lambda = \frac{RT}{\sqrt{2}\pi N_A P \sigma} \quad (3.7)$$

avec N_A le nombre d'Avogadro, P la pression du gaz et σ la section efficace géométrique des molécules.

3.3.2 Rappels des différents régimes d'écoulements

Supposons que le système d'injection se résume à une succession de trous et de canalisations à travers lesquels un gaz soumis à un gradient de pression s'écoule selon un régime qui dépend de la valeur de cette pression.

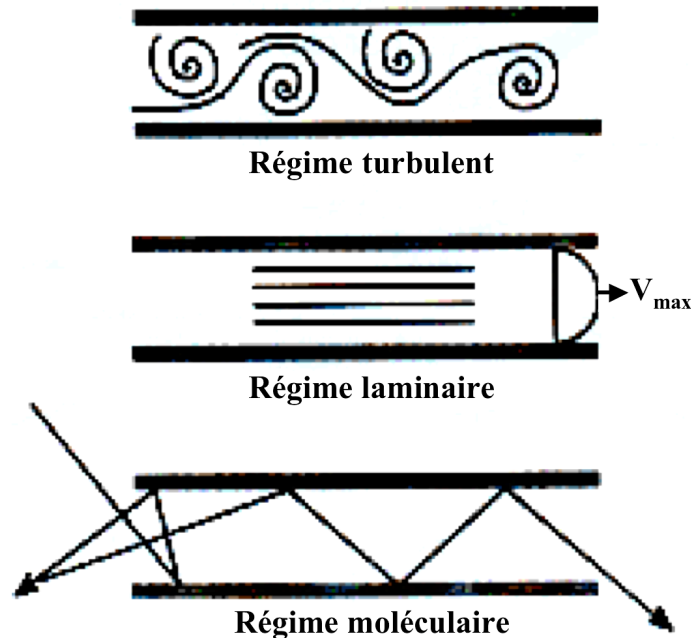


Figure 3 4: Les différents régimes d'écoulement dans une canalisation.

Les différents domaines de pressions caractérisant les régimes d'écoulement gazeux dans une canalisation se différencient essentiellement par le rapport du libre parcours moyen vis-à-vis des dimensions de cette canalisation (Figure 3.4).

❖ Régime turbulent:

Le régime turbulent est observé quand la pression et la vitesse du gaz sont élevées et que leurs valeurs fluctuent au cours du temps. Les lignes de courant ne sont alors ni rectilignes ni régulières mais tournent et s'enroulent tandis que des tourbillons apparaissent et disparaissent. Ce régime s'établit transitoirement au début du pompage primaire aux environs de la pression atmosphérique.

❖ Régime visqueux (ou laminaire):

Très rapidement, pour des vitesses et pressions plus faibles, la nature de l'écoulement se modifie et le gaz s'écoule régulièrement suivant des lignes de courant rectilignes, c'est le régime visqueux (ou laminaire). Le flux de gaz traversant la canalisation est alors proportionnel au gradient de pression. Des couches de gaz glissent les unes sur les autres,

jusqu'au centre de la canalisation où se trouve un tube de gaz à vitesse maximale alors que proche de la paroi le gaz est pratiquement immobile. Le gaz a dans ce cas une viscosité assez importante. Ce type d'écoulement ne se produit que si le libre parcours moyen des molécules est petit comparé au diamètre de la canalisation.

❖ Régime intermédiaire et moléculaire:

Lorsque la pression diminue et que le libre parcours moyen est de l'ordre de grandeur des dimensions transversales de la canalisation, il s'agit alors du régime intermédiaire. Le nombre de chocs entre molécules diminue et celles-ci rencontrent plus souvent les parois. Lorsque le libre parcours moyen est très grand par rapport au diamètre de la canalisation, il n'y a pratiquement plus de collisions entre molécules. Chaque molécule se déplace dans le tube indépendamment des autres et ne se heurte qu'aux parois. Le régime est dit moléculaire. La pression baissant encore, nous entrons dans le domaine de l'ultravide; il est alors difficile de parler de régime d'écoulement, les phénomènes d'adsorption et de désorption deviennent prépondérants.

Les transitions entre les différents régimes sont résumées et quantifiées dans le tableau 3.2 suivant:

Régimes d'écoulement		Valeurs en mbar.cm
Visqueux (ou laminaire)	$\frac{\phi}{100} > \lambda$	$1 < P \phi$
Intermédiaire	$\frac{\phi}{100} < \lambda < \phi$	$10^{-2} < P \phi < 1$
Moléculaire	$\phi < \lambda$	$P \phi < 10^{-2}$

Table 3.2: Récapitulatif des différents régimes d'écoulement d'un gaz, où ϕ est le diamètre de la canalisation (cm), P est la pression locale dans la canalisation (mbar), λ est le libre parcours moyen des particules (cm).

Les canalisations sont en moyenne de diamètre inférieur à 0.5 cm et nous travaillons en général à des pressions de 10^{-1} à 1 mbar dans le réservoir tampon (à basses températures, cette pression peut atteindre 10 mbar). Nous travaillons donc surtout en **régime intermédiaire dans la partie injection de gaz**.

3.4 Conductances et débits du système d'injection

3.4.1 Généralités sur le calcul des conductances

L'écoulement d'un gaz se traduit par le passage d'un flux de molécules d'une extrémité à l'autre d'une canalisation. La connaissance du nombre de chocs pour une molécule donnée par unité de temps et de surface sur une paroi permet de calculer la conductance d'un trou dans cette paroi. En tenant compte de la loi de répartition des vitesses, le nombre de chocs g de n molécules de gaz sur une paroi par unité de surface et de temps vaut:

$$g = \frac{n\bar{v}}{4} \quad (3.8)$$

Cette relation suppose que la réflexion d'une molécule par une surface est essentiellement diffuse. En effet, d'après la loi de Knudsen, lorsqu'une molécule rencontre une paroi, il est possible qu'elle y demeure un court instant, puis en repart dans une direction quelconque qui n'est aucunement liée à la direction et à la vitesse incidente. Cela dépend bien sûr de la température de la surface et de la nature chimique de la molécule.

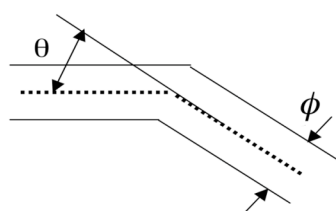
Ce calcul suppose que l'on travaille en régime moléculaire. Dans les autres cas, un facteur correctif doit être appliqué. Dans notre cas pour la partie injection de gaz, c'est plutôt le régime intermédiaire qui s'applique (§ 3.3.2) et nous avons donc corrigé cette conductance d'un facteur J (dépendant de la pression d'injection) déterminé par des abaques (cf. Annexe A). Il existe aussi des formules (de Knudsen) donnant directement la conductance d'un trou et d'une canalisation quel que soit le régime d'écoulement mais elles restent très compliquées.

3.4.2 Formules en régime moléculaire

Dans nos calculs, nous ne considérons que des conductances de trous ou de canalisations rectilignes à section circulaire. Le tableau 3.3 ci-dessous rassemble les principales équations valables en régime moléculaire et servant à modéliser notre système d'injection (Bloch, 1946 ; Dushman & Lafferty, 1962 ; Henry, 1968).

Cas particulier d'un coude:

Pour une canalisation de section circulaire comprenant un coude, il faut prendre pour longueur, la longueur équivalente, l_e donnée dans la figure 3.5 suivante:



$$l_e = l + x \frac{1.33\theta}{180} \phi$$

x : nombre de coudes
 θ : angle du coude ($^{\circ}$)

Figure 3.5: Conductance d'un coude.

3.4 Conductances et débits du système d'injection

Conductance d'un trou (m ³ /s)	$C_{trou} = \bar{v} \frac{A}{4} = \frac{\bar{v}}{16} \pi \phi^2$ (3.9)
Conductance d'une canalisation (m ³ /s)	$C_{canalisation} = \frac{4}{3} \bar{v} \frac{A^2}{l_e u} = \frac{\bar{v}}{12} \pi \frac{\phi^3}{l_e}$ (3.10)
Conductance totale en série (m ³ /s)	$\left(\frac{1}{C_{tot}} \right)_{série} = \sum \frac{1}{C_{trou}} + \sum \frac{1}{C_{canalisation}}$ (3.11)
Calcul du flux gazeux, Q (mbar.m ³ /s)	$Q = C(P_1 - P_2)$ (3.12)
Débit, D (m ³ /s)	$D = C \left(1 - \frac{P_2}{P_1} \right)$ (3.13) <u>Ex:</u> Pour l'air à 20°C, $D = 11.6A$ en régime moléculaire $(D = 20A$ en régime laminaire)

Table 3.3: Conductances et débits en régime moléculaire avec A et u respectivement la section et la circonférence de la canalisation de diamètre ϕ et de longueur l_e définie précédemment, P_1 et P_2 étant les pressions respectives en amont et aval de l'orifice considéré.

3.4.3 Conductances du système d'injection. Cas de N₂

Les premières colonnes du tableau 3.4 regroupent les principales caractéristiques (diamètre et longueur) des différents éléments constituant le système d'injection de PIRENEA pour les deux types de voies de gaz existantes (VG et VGT). En assimilant toutes les vannes pulsées à un trou, nous appliquons les équations (3.9) et (3.10) du formulaire de la Table 3.3 pour déterminer les conductances théoriques globales (hors vanne de fuite) en régime moléculaire. L'azote injecté à température ambiante (300 K) avec comme pression arbitraire d'injection 0.1 mbar est choisi comme gaz de référence. Grâce aux abaques de l'annexe A, nous pouvons alors estimer le coefficient correctif $J_{0.1 \text{ mbar}}$ à appliquer pour passer du régime moléculaire au régime intermédiaire (cf. Table 3.4).

N ₂ à 0.1 mbar	ϕ (cm)	l (cm)	$J_{0.1 \text{ mbar}}$	C_{VG} (m ³ /s)	C_{VGT} (m ³ /s)
V.E.P.	0.40	(1.0)	1.30	$1.9 \cdot 10^{-3}$	$1.9 \cdot 10^{-3}$
V.E.M.	0.08	(1.0)	0.95	$5.7 \cdot 10^{-5}$	-
V.3.V.	0.08	(1.0)	0.95	$5.7 \cdot 10^{-5}$	-
Tubes + Coudes	0.40	160	1.30	$6.5 \cdot 10^{-6}$	-
Tube externe	0.40	120	1.30	-	$8.7 \cdot 10^{-6}$
Tube interne	0.16	120	1.05	-	$4.5 \cdot 10^{-7}$
			C_{tot} (m ³ /s)	$5.3 \cdot 10^{-6}$	$4.3 \cdot 10^{-7}$

Table 3.4: Données caractéristiques des éléments constituant l'interface chimie et conductances théoriques globales (hors vanne de fuite) en régime intermédiaire pour les deux types de voies et pour 0.1 mbar de pression d'injection de N₂ à 300 K.

Après examen de la table 3.4, nous constatons d'après la conductance théorique globale (hors vanne de fuite) obtenue par application de l'équation 3.11 que l'élément limitant du système d'injection pour les voies VG et VGT se trouve être la longueur de tubes reliant tous les éléments entre eux.

Cas particulier de la vanne de fuite:

Pour compléter le tableau 3.4, il nous reste à calculer la conductance de la vanne de fuite. La documentation technique de cette vanne nous fournit son débit en fonction du nombre de tours d'ouverture pour une pression d'entrée P_1 et un ΔP de 1 bar. D'après la table 3.2, les conditions sont celles du régime laminaire (ou visqueux). Les formules théoriques pour l'air (donc applicable à l'azote, équation 3.13) nous permettent de transposer ces données en régime moléculaire comme le montre le graphe 3.6. En parallèle, nous avons évalué le débit réel traversant la vanne de fuite (par débit direct du pompage chimie) pour des pressions d'entrée P_1 et de sortie P_2 respectivement de 0.1 et 0.08 mbar (régime intermédiaire) soit un $\Delta P/P_1 = 0.2$. Pour pouvoir comparer ces valeurs à celles du constructeur, nous les avons au préalable normalisées à un $\Delta P/P_1 = 1$. Par cette normalisation, nous avons directement accès, dans le cas de l'azote à 300 K, à la conductance d'une vanne de fuite (équation 3.13) en fonction de son nombre de tours pour un régime intermédiaire (cf. Figure 3.6).

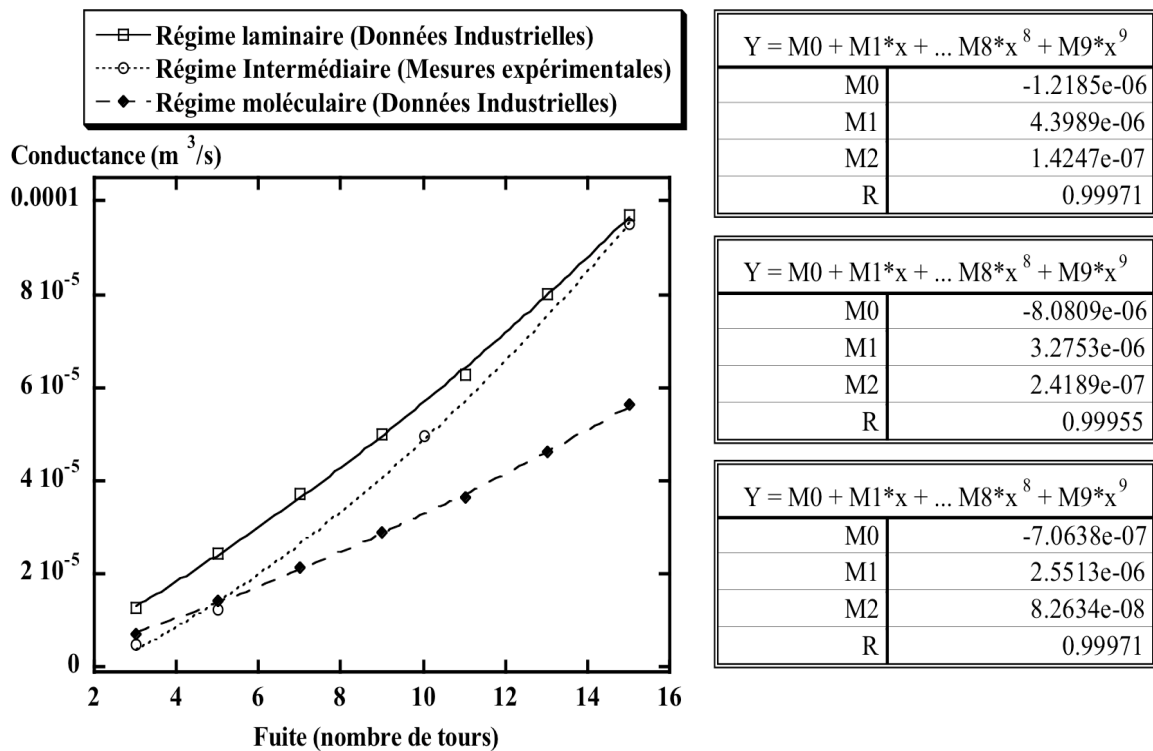


Figure 3.6: Comparaison des conductances, calculées à partir de mesures de débits, et des données industrielles de la vanne de fuite pour N_2 à 300 K. Les courbes ont été ajustées par polynômes respectivement par rapport aux régimes étudiés.

Nos résultats sont tout à fait compatibles avec les données techniques puisque la vanne de fuite utilisée en régime intermédiaire évolue bien entre les deux régimes possibles de fonctionnement de cette vanne. Nous pouvons également remarquer qu'à faibles nombres de tours, cette vanne se trouve être l'élément limitant du circuit d'injection de gaz alors que pour une ouverture complète de la vanne (15 tours), elle n'est pas déterminante dans le calcul de la conductance finale. En effet, dans ce dernier cas, nous avons procédé de la même façon que précédemment et ainsi pu estimer le débit total du système d'injection d'une voie VG égale à $9.52 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ pour une pression d'entrée de 0.11 mbar et un $\Delta P = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$, soit une conductance totale de $5.2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ pour l'azote à 300 K. Ce résultat est parfaitement en accord avec les calculs théoriques regroupés dans la Table 3.4. Par la suite, nous utiliserons comme valeur de conductance de notre système d'injection celle obtenue expérimentalement.

La méthode de détermination théorique et expérimentale de la conductance et du débit de la chaîne d'injection de vapeurs de gaz est ainsi validée. Nous sommes donc capables de quantifier l'injection d'un gaz donné pour une pression et une température de travail fixées.

3.4.4 Qualification du système d'injection de PIRENEA. Cas général

La donnée utile pour les mesures de réactivité est le flux gazeux qui permet d'estimer la quantité de gaz introduite dans l'enceinte PIRENEA. Ce flux est lié à la conductance de la voie chimie utilisée (et donc à la vitesse moyenne du gaz: équation 3.9 et 3.10) ainsi qu'à la pression dans le volume tampon (équation 3.12). Nous avons fait une calibration sur une voie VG avec de l'azote injecté à température ambiante (300 K) pour plusieurs tours de la vanne de fuite et plusieurs pressions du volume tampon (Figure 3.7).

Pour convertir ces données aux autres voies, ou aux autres gaz, il suffit d'utiliser le système ci-dessous déduit des équations 3.12, 3.9, 3.10 et 3.5:

$$\text{Pour un même } \Delta P, \text{ on a: } \begin{cases} Q_{\text{Voie } X} = \frac{C_{\text{Voie } X}}{C_{\text{Voie } 1}} Q_{\text{Voie } 1} \\ Q_{\text{gaz}} = \sqrt{\frac{T_{\text{gaz}}}{T_{N_2}} \frac{M_{N_2}}{M_{\text{gaz}}}} Q_{N_2} \end{cases} \quad (3.14)$$

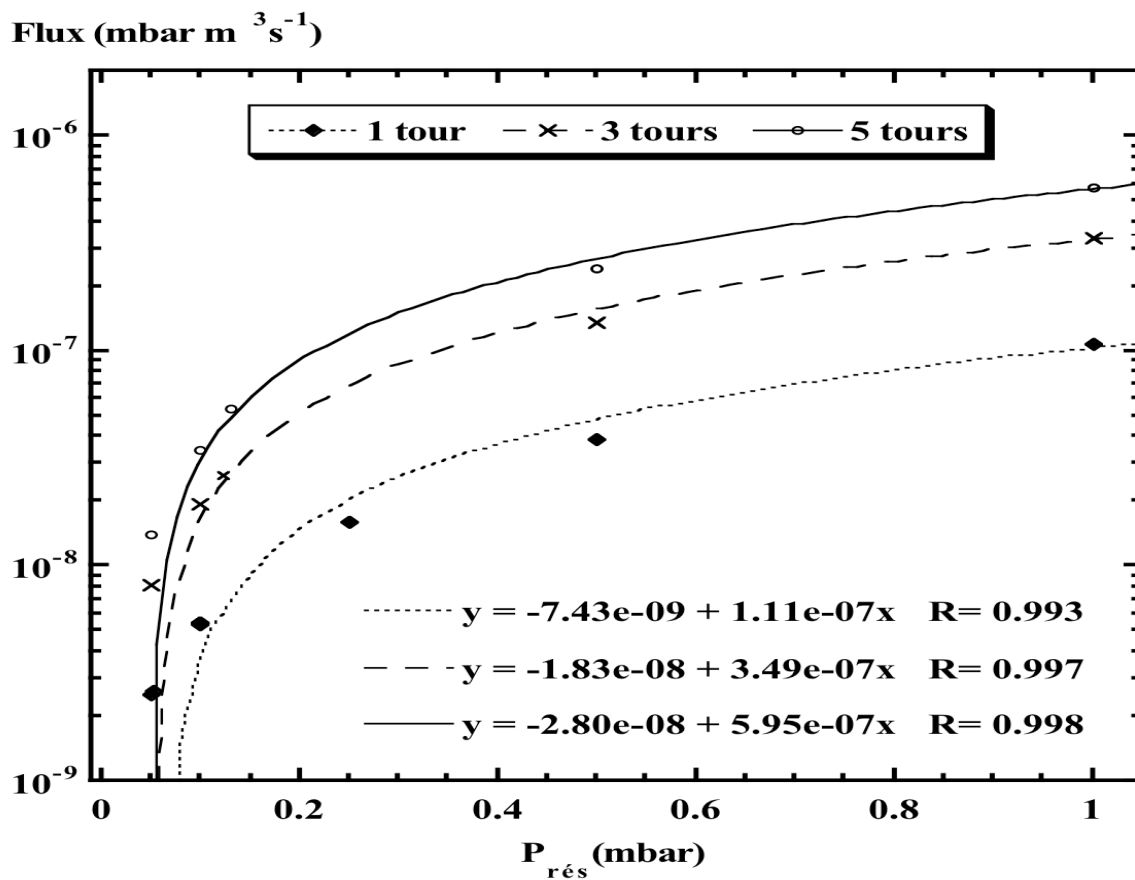
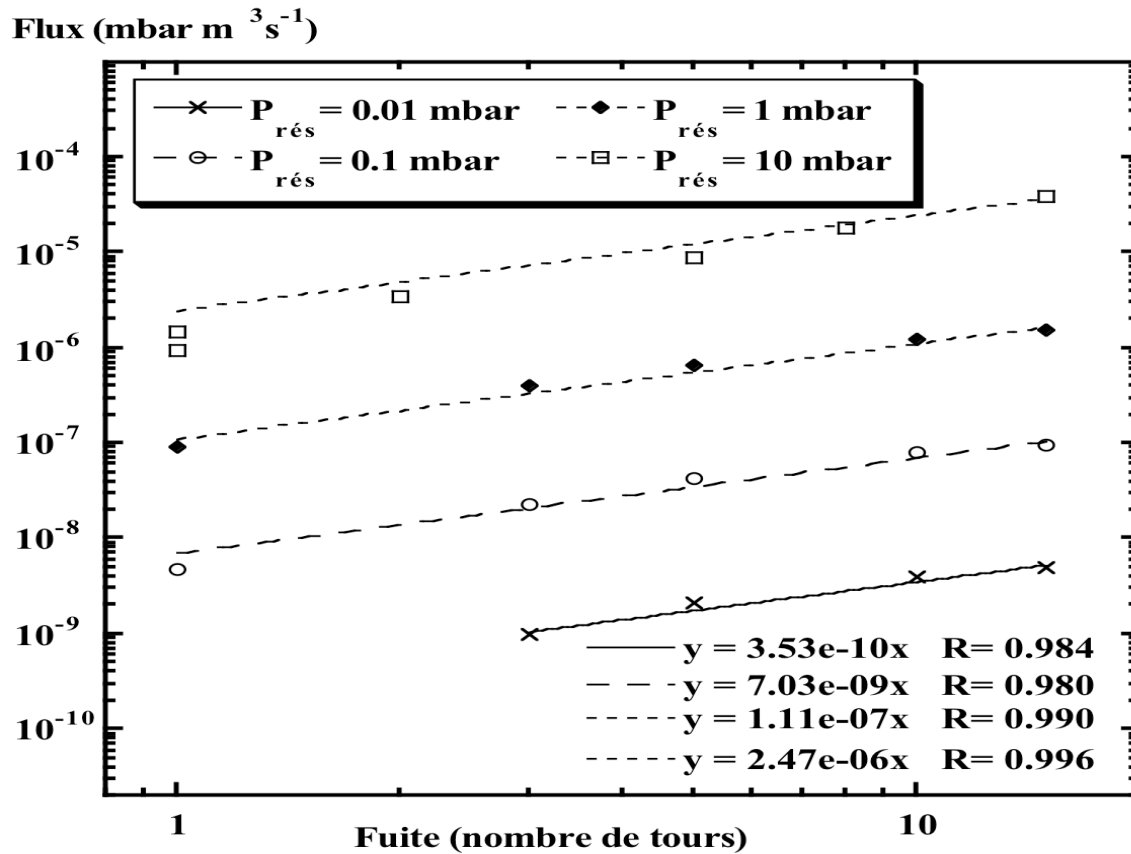


Figure 3.7: Qualification du système d'injection de PIRENEA. Cas de N₂ à 300 K sur une voie VG.

On observe globalement une évolution linéaire du flux avec l'ouverture de la vanne de fuite ou avec la pression dans le volume tampon.

Maintenant que nous connaissons les quantités de gaz injectées, nous allons caractériser les pressions obtenues dans l'enceinte PIRENEA. Nous allons expliquer comment les relevés de pression ont été effectués dans PIRENEA en commençant par détailler les paramètres dont elle dépend.

3.5 Mesures et calibration de pressions

Cette partie, plus expérimentale, décrit plusieurs séries de mesures de montée en pression dans l'enceinte PIRENEA en faisant varier différents paramètres comme la nature du gaz injecté (He, Ar, N₂ et H₂O), la température d'injection du gaz (ambiante ou 350 K), la nature de l'écoulement (pression d'admission, débit, temps d'injection du gaz), la température de travail du piège ($35\text{ K} \leq T \leq 300\text{ K}$) mais également la nature et la position des jauges de mesures. Nous avons tout d'abord répertorié un à un tous les paramètres pouvant influencer sur la mesure de pression à savoir le champ magnétique, la calibration de la jauge, la nature du gaz injecté.

3.5.1 Jauges et vannes: principe de fonctionnement et limites

Pour cela, nous disposons de matériels de mesures qui sont les suivants:

❖ La jauge Baratron

Une jauge Baratron de type “manomètre à membrane” est utilisée pour déterminer la pression dans le volume tampon. Elle réalise une mesure directe de la pression par mesure de la variation de courant induite par la déformation d'une membrane, armature d'un condensateur couplé à un circuit résonant. On a utilisé deux jauges de ce type, l'une supportant une pression maximale de 1 mbar et l'autre de 10 mbar.

❖ La vanne électropneumatique

La vanne électropneumatique (qui sert de vanne de sécurité) est maintenue fermée par un ressort et ouverte par de l'air comprimé. La Figure 3.8 montre le temps de mise en équilibre de la pression dans PIRENEA en fonction du temps d'ouverture de la vanne électropneumatique. Ce temps, représentant un équilibre entre injection et pompage, dépend de la nature du gaz et de la température dans l'enceinte.

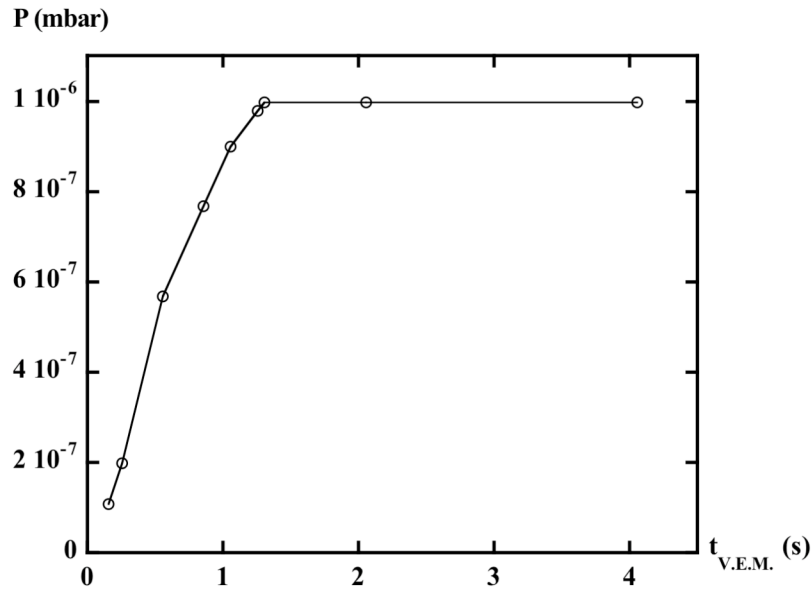


Figure 3.8: Pression dans l'enceinte à ultravide en fonction du temps d'ouverture de la vanne électropneumatique.

❖ La vanne électromagnétique

La vanne électromagnétique est une vanne dite rapide. En effet, elle peut théoriquement permettre des ouvertures jusqu'à 2 ms. Elle est constituée d'un noyau en fer doux, qui se finit par un pointeau, au centre d'une bobine solénoïde. Le pointeau se déplace par application d'une différence de potentiel sur la bobine (Figure 3.9).

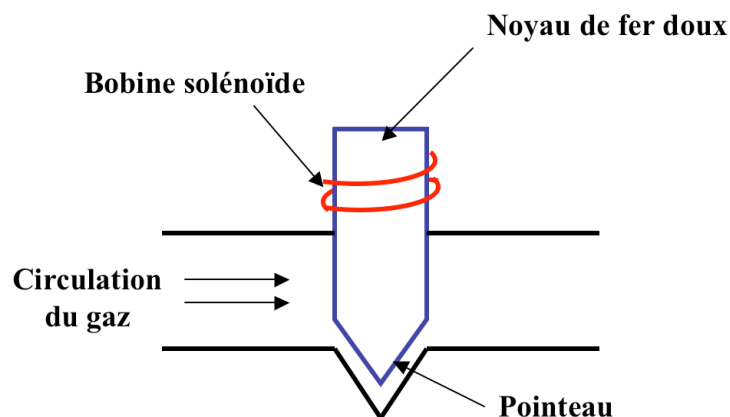


Figure 3.9: Principe de fonctionnement de la vanne électromagnétique.

Deux modes d'ouverture de la vanne électromagnétique ont été configurés: un mode dit impulsif et un mode dit "auto-maintien" (au-delà de 10 ms).

1. Le mode impulsionnel

Une tension de 24 V charge des condensateurs de 10 μ F placés en parallèles. On peut choisir le nombre de condensateurs que l'on branche (entre 1 et 4) et selon le nombre de condensateurs branchés, la décharge est plus ou moins longue, ce qui permet des ouvertures de 4.6 ms, 3 ms, 2.5 ms ou 2 ms. Nous avons voulu tester l'efficacité de ce mode et il semblerait que pour des temps d'ouverture de la vanne inférieure à 4.6 ms, la montée en pression n'a pas lieu. Pour des temps trop courts, la vanne électromagnétique n'a pas le temps de s'ouvrir. En effet, l'inertie du noyau fait que le pointeau ne se soulève pas car le courant qui traverse la bobine ne monte pas suffisamment vite.

2. Le mode "auto-maintien"

Pour des ouvertures supérieures à 1 s, la tension est maintenue à 6 V par un pont diviseur de tension pour éviter l'échauffement de la vanne. La durée d'ouverture de la vanne peut prendre une valeur quelconque (mais supérieure à 10 ms) choisie dans le programme de pilotage de l'expérience. **Nous allons donc pour la suite nous limiter au mode "auto-maintien".**

3.5.2 Régimes d'injection de gaz

Deux régimes d'injection de gaz sont également possibles:

❖ Transitoire ou Impulsionnel:

Dans ce cas (Figure 3.10 (a)), la vanne électromagnétique reste ouverte pendant un temps court (de 10 ms à 1 s). Ceci permet de générer un pulse de gaz ce qui est utile si l'on veut thermaliser les ions avec un gaz tampon.

❖ Permanent ou Palier:

Dans ce cas, la vanne électromagnétique reste ouverte pendant quelques dizaines de secondes. La vanne de fuite (Figure 3.2) permet de contrôler le débit d'injection. La pression dans l'enceinte augmente et se stabilise selon un palier, puis chute lors de la fermeture de la vanne électromagnétique (Figure 3.10 (b)).

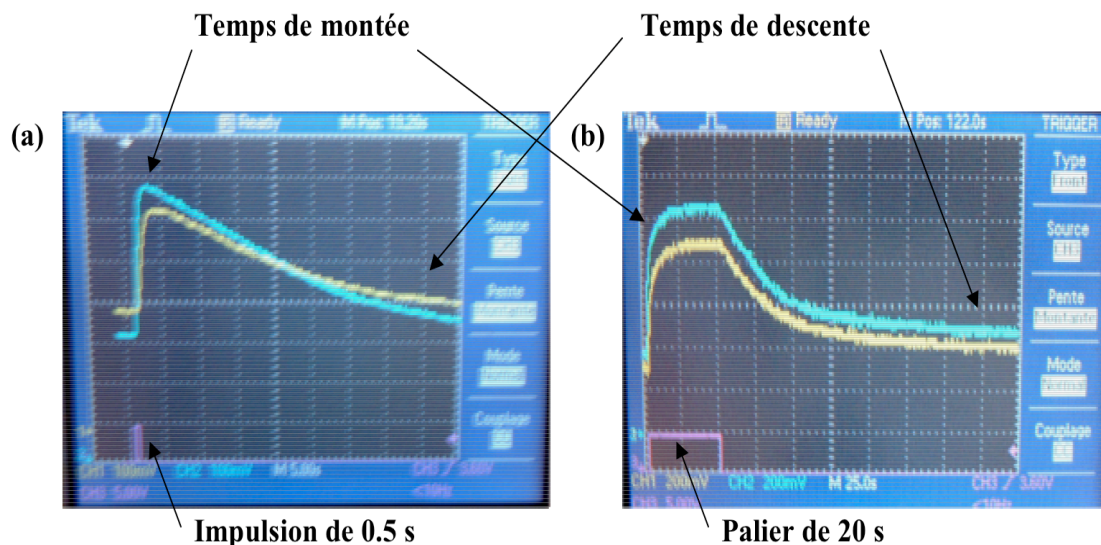


Figure 3.10: Exemples de (a) Impulsion (b) Palier. Les courbes obtenues ont toutes une allure similaire, c'est-à-dire une phase de montée assez rapide (cf. temps de montée) puis une décroissance d'abord linéaire (en échelle logarithmique, donc exponentielle en échelle linéaire) et ensuite qui s'amortit jusqu'à un retour d'équilibre (cf. temps de descente).

Le régime permanent est celui utilisé dans les mesures de taux de réactivité entre les espèces piégées et les molécules injectées. Il s'agit alors de générer des paliers de pression plus ou moins longs (de l'ordre de quelques secondes à la minute) et plus ou moins hauts en pression. La gamme de pression de travail est entre quelques 10^{-9} mbar (possible uniquement à froid où la pression résiduelle est $\leq 10^{-10}$ mbar) et 10^{-7} mbar. À plus hautes pressions se combinent une perte importante des ions et le fait que la capacité de pompage ne permet pas une descente en pression sur un temps raisonnable. C'est pour réaliser ce palier qu'une fuite calibrée (vanne de fuite) a été installée entre la vanne électromagnétique et la vanne électropneumatique. Certes, cette fuite modifie considérablement la conductance du circuit surtout pour des faibles ouvertures, mais cet inconvénient permet au système d'établir un équilibre entre l'apport de gaz et le pompage.

3.5.3 La jauge de Penning

La mesure de la pression de gaz injecté dans l'enceinte est utile lorsque l'on cherche à calibrer la constante de réaction de ce gaz avec les ions piégés. La pression dans l'enceinte est mesurée avec une jauge à ionisation à cathode froide, ou jauge de Penning.

3.5.3.1 Principe

Un schéma de principe de ce type de jauge est représenté sur la figure 3.11. Son fonctionnement est le suivant: l'anode A est placée entre deux électrodes C et un champ magnétique permanent est appliqué à l'ensemble. Ce champ magnétique est

perpendiculaire aux plans des cathodes et de l'anode. Une haute tension est appliquée entre A et C, A étant positif et C négatif. Le microampèremètre M_1 lit le courant qui passe entre l'anode et la cathode. Les électrons quittant la cathode par émission froide (émission de champ) se dirigent vers l'anode sous l'effet du champ électrique, mais le champ magnétique va dévier leurs trajectoires qui vont devenir hélicoïdales: la conséquence première est que les trajectoires vont être considérablement allongées, ce qui augmente le nombre de chocs ionisants. Le nombre de molécules ionisées est proportionnel au nombre de molécules présentes donc à la pression. Ces molécules ionisées sont captées par la cathode et le courant est converti en pression par une calibration interne au boîtier de la jauge.

La plage de mesure standard de ces jauges est de 10^{-2} à 10^{-6} mbar, certains modèles comme celui que l'on utilise peuvent mesurer jusqu'à 10^{-11} mbar. Cependant, le fait que la décharge soit amorcée par émission froide entraîne une précision de l'ordre de 10 %. Un dépôt se forme sur la cathode lors du fonctionnement de la jauge. Il faut donc de temps à autre dégazer la jauge par chauffage mais ceci ne doit être effectué que lorsque la pression est suffisamment faible pour éviter l'oxydation des électrodes. Si le dépôt est trop important, le fonctionnement de la jauge est altéré et il faut appliquer une procédure de nettoyage incluant le changement des électrodes.

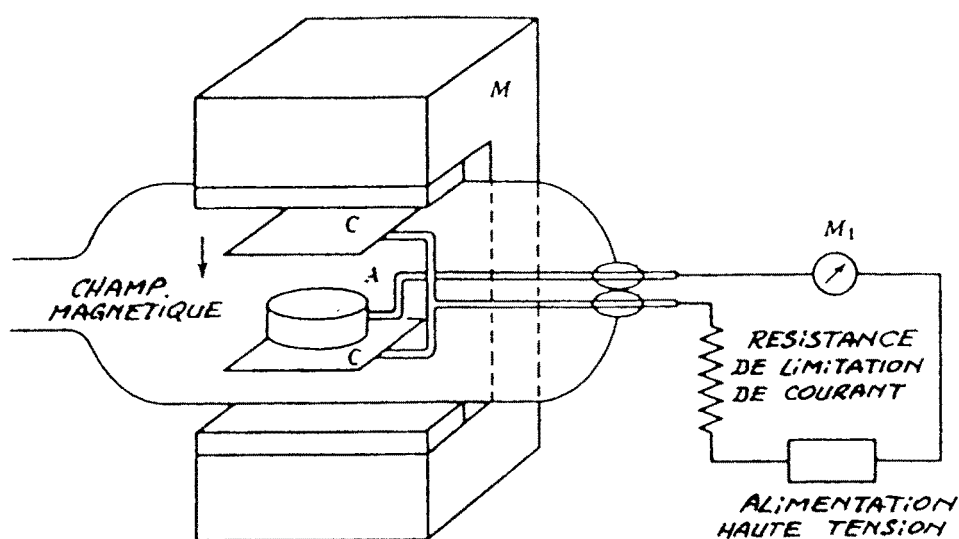


Figure 3.11: Schéma de principe d'une jauge de Penning.

3.5.3.2 Étalonnage

La valeur de mesure de pression par la jauge de Penning dépend de la nature du gaz. Elle correspond à l'air sec, O_2 , CO , et N_2 . Pour d'autres gaz, il faut corriger la pression lue sur l'alimentation de la jauge P_{lue} par le facteur de correction correspondant pour le gaz considéré, C .

$$P_{réelle} = CP_{lue} \quad (3.15)$$

avec $P_{réelle}$, la pression effective dans l'enceinte.

La jauge étant étalonnée en usine, les valeurs du facteur correctif nous ont été donnés par le constructeur (cf Table 3.5):

Gaz	Air: O ₂ , CO, N ₂	H ₂ O	Xe	Kr	Ar	H ₂	Ne	He
C (moyenne)	1.0	1.0	0.4	0.5	0.8	2.4	4.1	5.9

Table 3.5: Facteur correctif à appliquer à la valeur affichée d'une jauge à cathode froide de type IKR70 (Balzers) suivant le gaz injecté.

3.5.3.3 Calibrations pour les mesures de pression

Il est bien évident que la jauge ne peut fonctionner qu'en dehors des lignes de champs de l'aimant supraconducteur, c'est pour cela que sa position habituelle est éloignée de l'aimant et excentrée de l'axe (position dite "haut" ; cf. Figure 3.12). Pour pouvoir quantifier la pression à une position la plus proche possible du piège (position dite "bout"), il a donc fallu arrêter l'aimant supraconducteur. Nous avons effectué des campagnes de calibration avec les deux jauges selon la configuration donnée en Figure 3.12. La jauge positionnée dans l'axe mesure une contribution directe (P_{bout}). En effet, lors de l'injection de gaz dans l'enceinte, une partie diffuse jusqu'à la jauge haute tandis qu'une autre se dirige vers le piège. C'est cette dernière qui nous intéresse mais elle n'est pas accessible en présence du champ magnétique. Une des motivations de ces calibrations de pressions est donc de déduire la valeur de P_{bout} à partir de la valeur de P_{haut} .

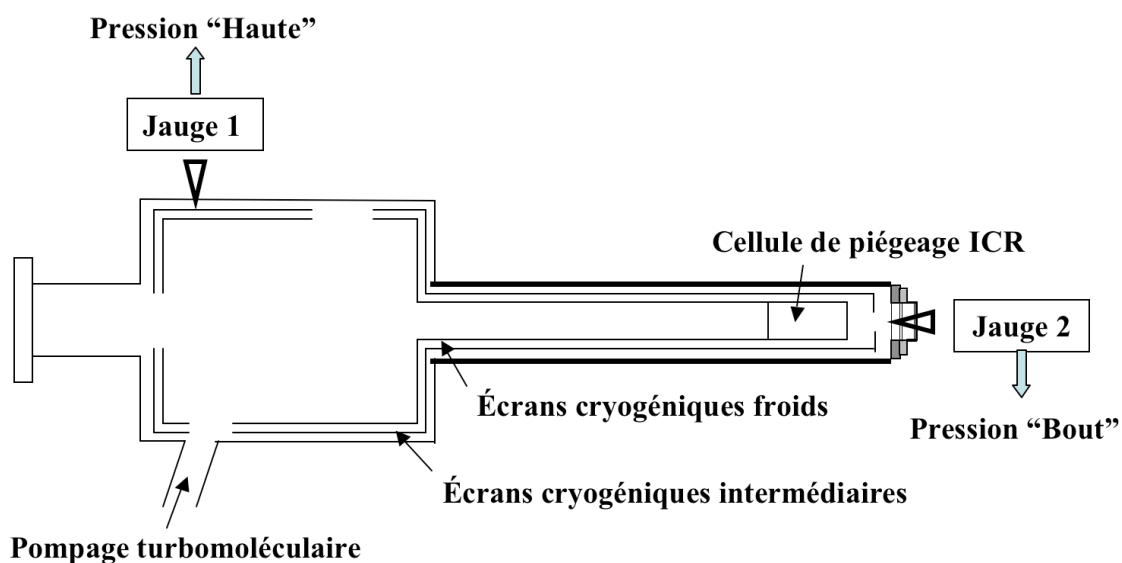


Figure 3.12: Emplacements des deux jauges de mesures de pression.

Nous avons travaillé en pression totale, c'est-à-dire sans soustraire la pression initiale qui est en général négligeable par rapport aux pressions atteintes au maximum du palier (de 2 à 3 ordres de grandeur de différence). Il suffit juste d'attendre suffisamment entre deux mesures afin que le système réatteigne sa pression limite.

3.5.3.4 Calibration relative des jauges

Au cours des différentes expériences, les deux modèles de jauges IKR60 et IKR70 ont été permutées d'une position à l'autre ("haut"/"bout"). Afin de tenir compte d'éventuelles différences de calibration des deux jauges, nous avons alors effectué une calibration relative par injection d'un gaz non condensable (N_2) à température ambiante (Figure 3.13).

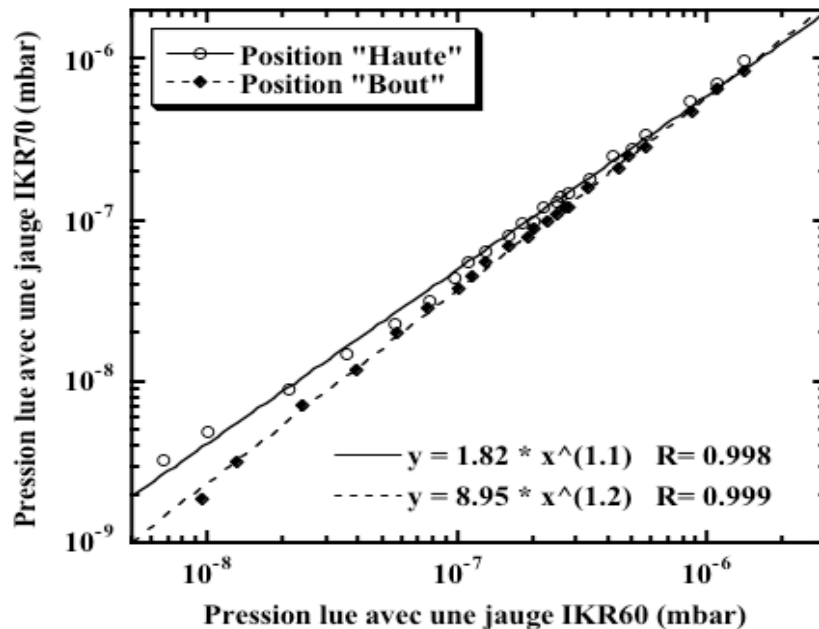


Figure 3.13: Calibration relative des deux jauges (IKR60 et IKR70) en fonction de leur position sur la Figure 3.12. Mesures effectuées avec N_2 à 300 K.

À partir de maintenant, tous les résultats de pression obtenus seront, grâce à ces tables d'étalonnage, "ramenés" à la jauge IKR70 qui restera à l'avenir dans la position standard (position "haute"). Ce choix n'est pas anodin. En effet, cette jauge est la plus récente et la plus précise surtout dans la gamme de pressions que nous étudions.

3.5.3.5 Effet du champ magnétique

Nous avons vérifié en injectant de l'hélium à température ambiante pendant une descente en champ magnétique que celui-ci n'a pas d'influence sur la lecture de la jauge de référence P_{haut} (cf. Figure 3.14).

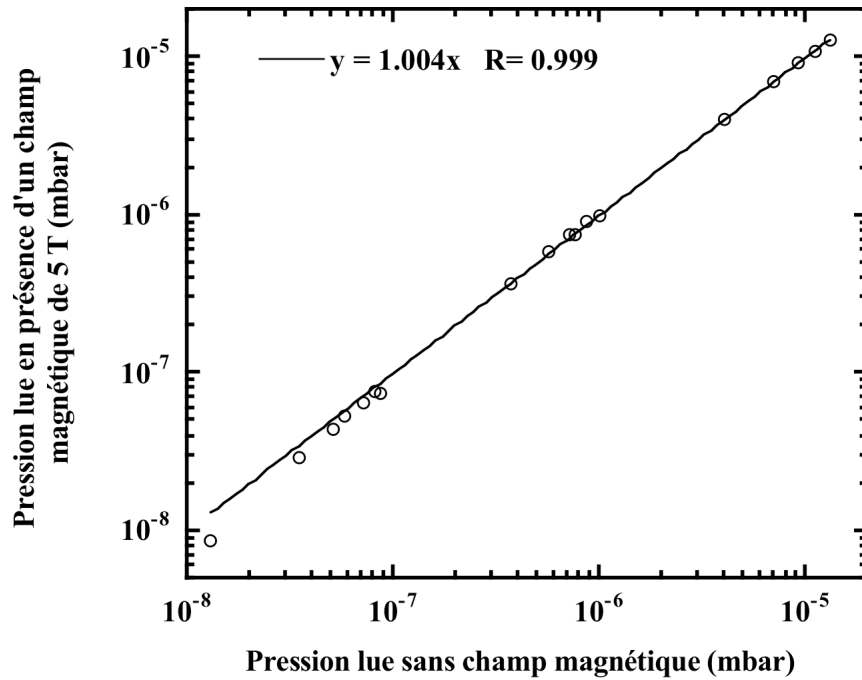


Figure 3.14: Influence du champ magnétique sur la pression. Mesures effectuées avec He à 300 K.

3.5.3.6 Caractérisation de la pression dans les différentes configurations

Au bout de l'écran intermédiaire, entre le piège et l'injection de gaz se trouve une plaque qui protège les ions piégés dans la cellule ICR du rayonnement thermique extérieur (Figure 3.2). Cependant, cette configuration limite l'arrivée de gaz dans la cellule ICR. C'est pourquoi afin de remédier à ces deux problèmes, nous avons décidé d'un compromis en installant un baffle solidaire de l'écran cryogénique intermédiaire dans lequel s'insèrent les tubes d'arrivée d'injection du gaz (cf. Figure 3.2).

Pour cela, nous avons injecté de la vapeur d'eau à température ambiante et tracé l'évolution de P_{bout} en fonction de P_{haut} pour une même quantité de gaz injectée selon les différentes configurations: plaque au bout, baffle ou rien (cf. figure 3.15). Nous constatons alors que pour une même valeur de P_{haut} , la pression P_{bout} est surestimée dans le cas d'une configuration avec la plaque par rapport à celle d'une configuration avec ou sans baffle. Cette différence vient de la limitation du flux de gaz vers le piège en raison de la diminution de la conductance par la plaque. Ceci amène l'accumulation de gaz en amont et une valeur plus grande pour P_{bout} . Le baffle conduit, quant à lui, au même résultat que si il n'y avait pas de plaque. De plus, il limite l'arrivée de flux thermique des parois externes sur le piège. Le baffle est donc la meilleure configuration.

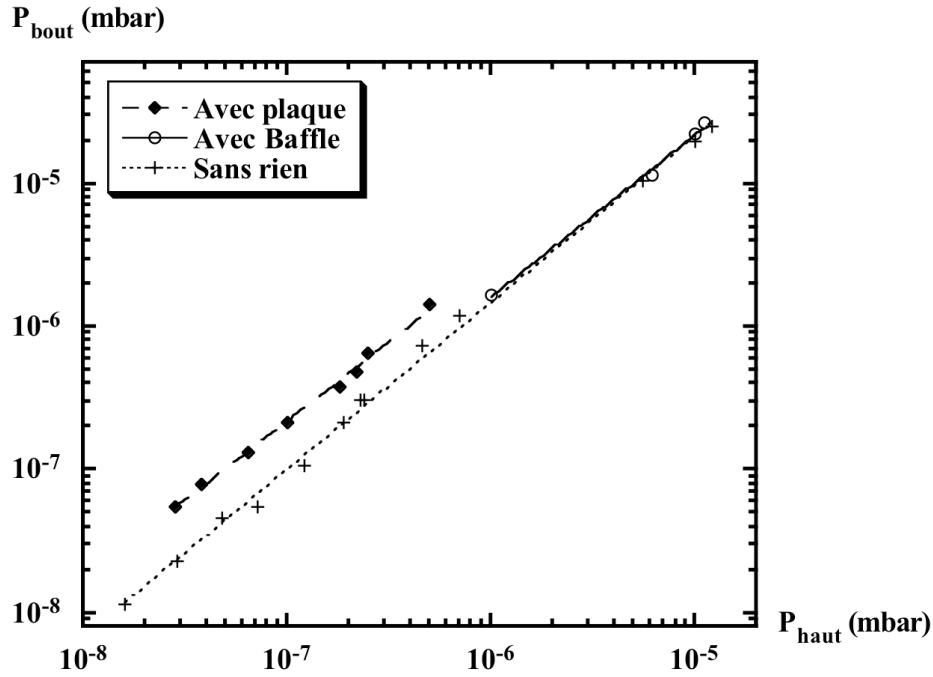


Figure 3.15: Exploration des différentes configurations: plaque au bout, baffle ou rien. Mesures effectuées avec H_2O à 300 K.

Même si par la suite, nous avons fait des expériences dans la configuration du baffle, nous considérons que les mesures de calibration effectuées sans plaque, ni baffle sont les meilleures pour rendre compte de la pression du piège.

3.5.3.7 Récapitulatif

La présence du champ magnétique empêche la mesure directe de la pression au niveau du piège. Or, il existe un gradient de pression entre l'endroit où les molécules sont introduites (P_{bout}), et l'endroit où la pression est mesurée (P_{haut}). Pour quantifier cet effet, nous avons fait des calibrations par rapport à la jauge de référence P_{haut} . **À partir de maintenant toutes les pressions seront calibrées par rapport aux valeurs de la jauge IKR70 et corrigées des facteurs de correction liés à la nature du gaz. P_{haut} représentera la pression lue sur l'alimentation de la jauge correspondante en configuration baffle tandis que P_{bout} correspondra à la configuration sans baffle, ni plaque.**

3.5.4 Synthèse et analyse des résultats

Après avoir expliqué la procédure permettant une estimation correcte de la pression au niveau du piège, nous présentons dans cette partie une synthèse des résultats obtenus pour l'hélium, l'argon, l'azote et l'eau en fonction de la température.

3.5.4.1 Évolution des temps de montée et de descente en pression en fonction de la température

Les valeurs données qualitativement ci-dessous ne tiennent pas compte de la nature du gaz, et des phénomènes de condensation propre à chaque gaz pouvant influencer ces données. Dans le cas de l'eau par exemple, il est impossible de quantifier un temps de montée à froid pour P_{haut} . En effet, la condensation de l'eau sur les parois minimise la montée en pression et conduit à la saturation de la valeur de pression. Aussi, les valeurs ont été estimées par rapport à la jauge en position P_{bout} .

❖ Temps de montée

C'est le temps d'établissement de la pression dans le piège. Celui-ci est de l'ordre de 1 à 2 s à température ambiante et de 4 à 5 s pour des températures plus froides. Les temps de montée vus par la jauge en position "haut" sont toujours plus rapides à chaud qu'à froid. Ce résultat semble cohérent car à température ambiante, l'agitation du gaz est plus importante. Les molécules vont plus vite et le libre parcours moyen est plus grand. Les molécules "explorent" plus facilement et plus rapidement les différentes parties de l'enceinte. Comme nous l'avons vu précédemment, il existe un collage du gaz sur les parois froides, collage qui n'existe pas à chaud et qui minimise la montée en pression.

❖ Temps de descente

C'est le temps nécessaire pour revenir à une pression résiduelle correcte (proche de celle de départ). Il nous renseigne sur la capacité de pompage du système (pompages turbomoléculaire et cryogénique) et met en évidence d'éventuels problèmes de pollution. En général, il est de l'ordre de 100 à 250 s à chaud et varie fortement à froid suivant la quantité de gaz injecté, de 30 à 500 s à froid ; les faibles valeurs étant observées pour de faibles quantités de gaz injectées. Cet effet est probablement lié à la désorption lente de gaz des parois qui s'accroît lorsque la quantité de molécules adsorbées sur les parois est importante (cf. modèle au § 3.5.5).

3.5.4.2 Effet du gaz et de la température

❖ Calibration de la pression par rapport aux quantités injectées

Nous avons observé qu'à froid (35 K) la simple lecture de pression P_{haut} ne pouvait pas nous aider à calibrer P_{bout} . En effet, la condensation sur les écrans et le piège devenant critique, la valeur de P_{haut} arrive à saturation (Figure 3.16). La figure 3.17 représente la pression P_{bout} par rapport aux quantités de gaz injectées estimées grâce à la qualification du système d'injection effectuée au paragraphe 3.4.3.

Pour des paliers continus de 20 s et un même flux de gaz injecté, les maxima de pression atteints (P_{haut} et P_{bout}) sont plus importants à chaud qu'à froid. Ceci s'explique facilement par le phénomène de condensation du gaz sur les parois froides (écrans cryogéniques et piège) de l'enceinte à ultravide de PIRENEA. Cet effet, reflété par la non linéarité de la pression en fonction du débit de gaz injecté, est tout particulièrement observé dans le cas de l'eau à 35 K (Figure 3.17 (b)). En fait, les molécules collisionnent sur les parois froides qui peuvent les ralentir, voire pour certaines comme H_2O les retenir, ce qui limite la montée en pression. De plus, il est évident que pour un même flux de gaz injecté quelle que soit la température du piège, la pression atteinte est plus importante (montées en pression plus rapides) pour la jauge en position bout que celle en position haute, celle-ci se trouvant directement à l'entrée de l'interface chimie. D'ailleurs, un changement de régime d'écoulement du gaz à la sortie de l'interface chimie (passage du régime intermédiaire au régime moléculaire) expliquerait la légère rupture de pente observée sur la Figure 3.17 (a) où l'on a travaillé dans des conditions de pressions relativement élevées ($\sim 10^{-5}$ à 10^{-6} mbar).

À température ambiante, nous constatons que pour un même flux de gaz injecté, les points de l'hélium sont plus bas que pour les autres gaz, ce qui peut s'expliquer soit par une plus grande mobilité de l'hélium, soit par un pompage plus efficace dans ce cas. Il en va de même pour l'eau sur la figure 3.17 (a) mais dans ce cas, c'est probablement dû à une légère condensation de l'eau sur les écrans et le piège qui existe même à 300 K. À froid, l'inverse se produit: les points de l'hélium sont largement au dessus des autres. Ce phénomène reflète la non condensation de ce gaz sur les parois froides de PIRENEA.

Dorénavant, nous pouvons déterminer avec une bonne précision les paramètres d'injection (pression du volume tampon, ouverture de la vanne de fuite, temps d'ouverture de la vanne électromagnétique) pour obtenir le plateau souhaité pour nos tests de réactivité.

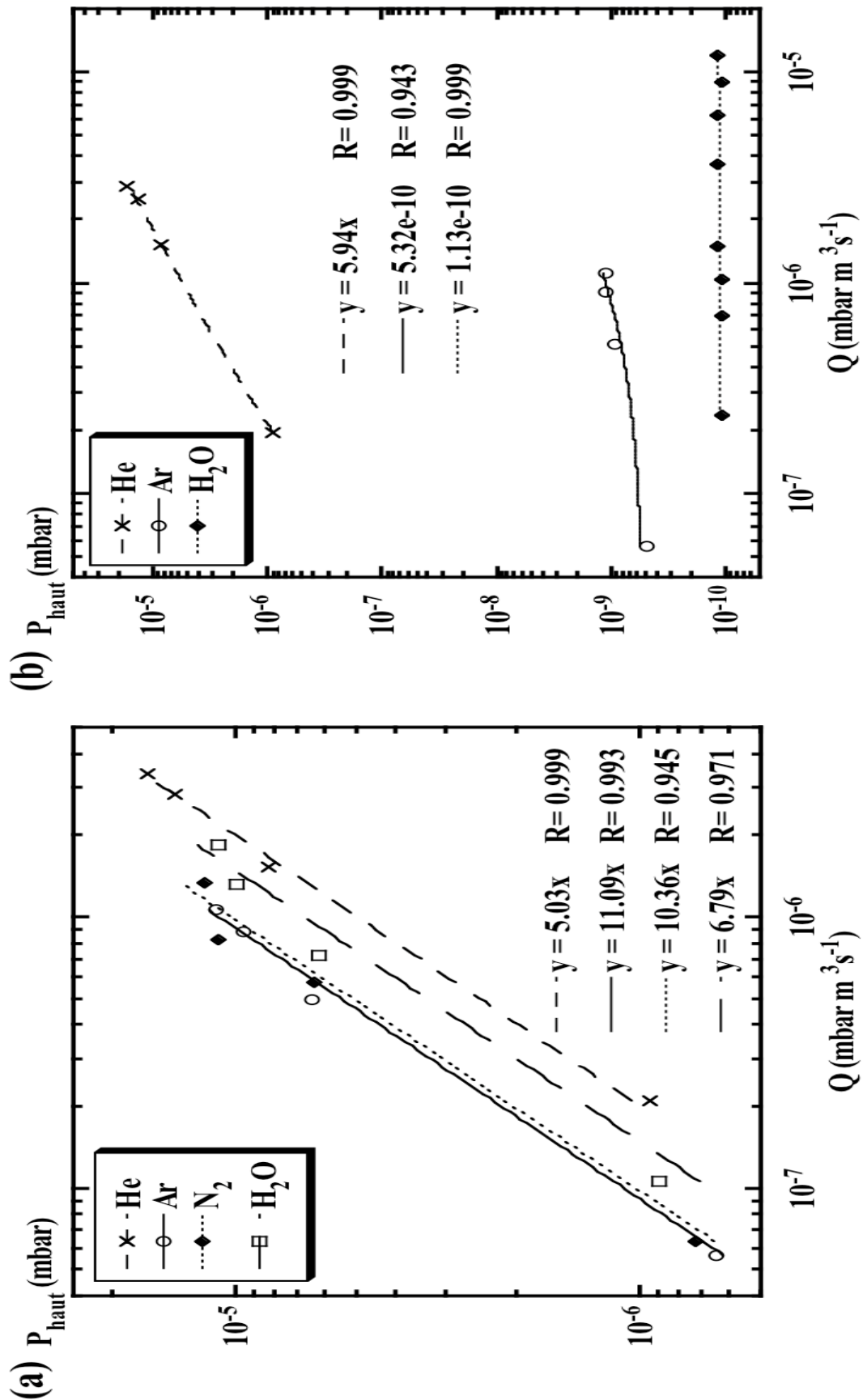


Figure 3.16: Mesure de la pression en position "haut" en fonction de la quantité de gaz injectée: (a) à 300 K (b) à 35 K. Ajustement linéaire avec $y = ax$. Dans le cas de Ar et de H_2O à 35 K, $y = b$.

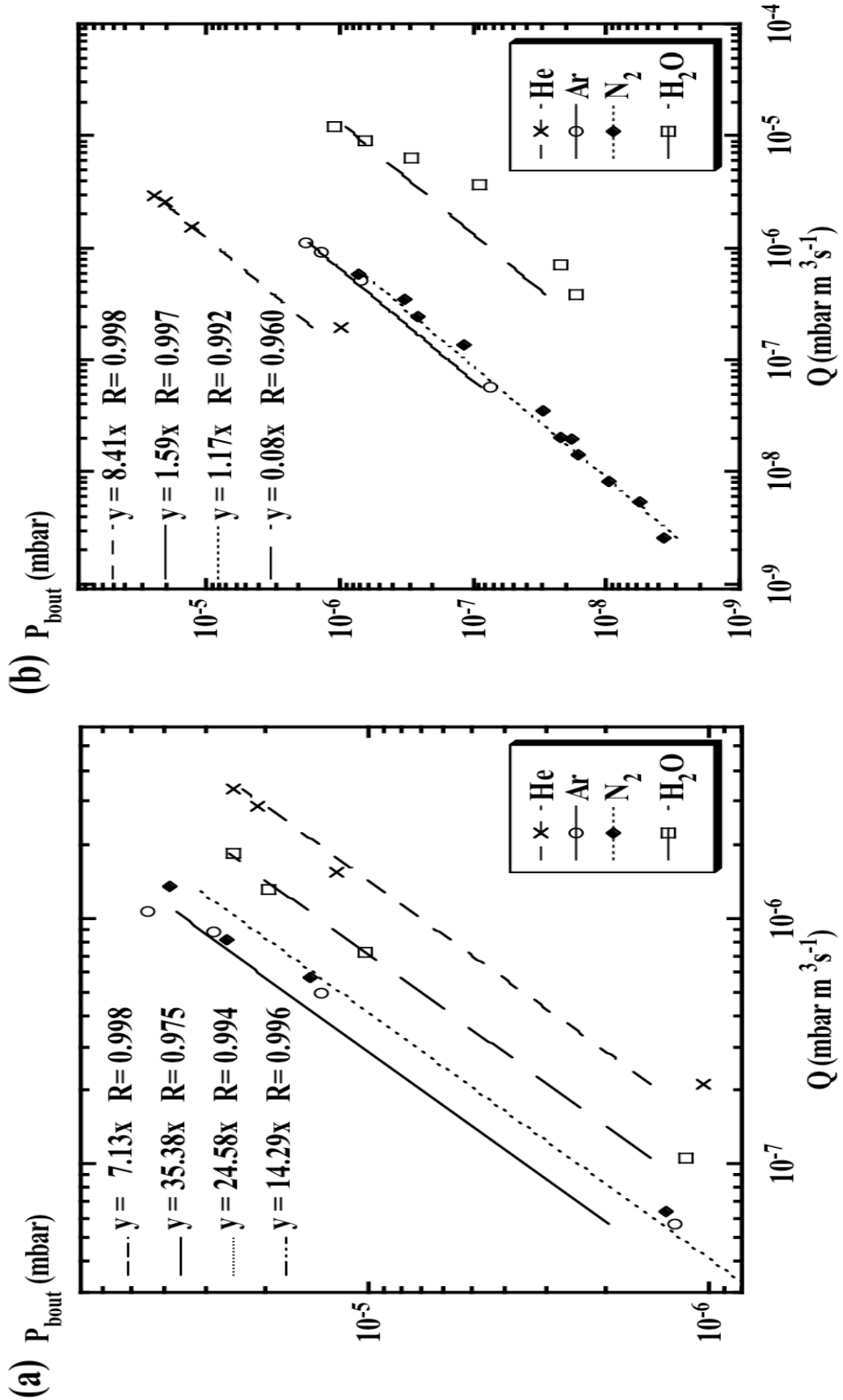


Figure 3.17: Mesure de la pression au niveau du piège (position "bout") en fonction de la quantité de gaz injectée: (a) à 300 K (b) à 35 K. Ajustement linéaire avec $y = ax$.

❖ Condensation sur les parois froides

Le graphe suivant (Figure 3.18) nous donne une indication sur la condensation du gaz. En effet, il met en évidence le rapport des mesures de pression à chaud (300 K) et à froid (35 K), le coefficient de proportionnalité de la droite nous indique donc s'il y a condensation ou non. Seul l'hélium ne se condense pas sur les parois.

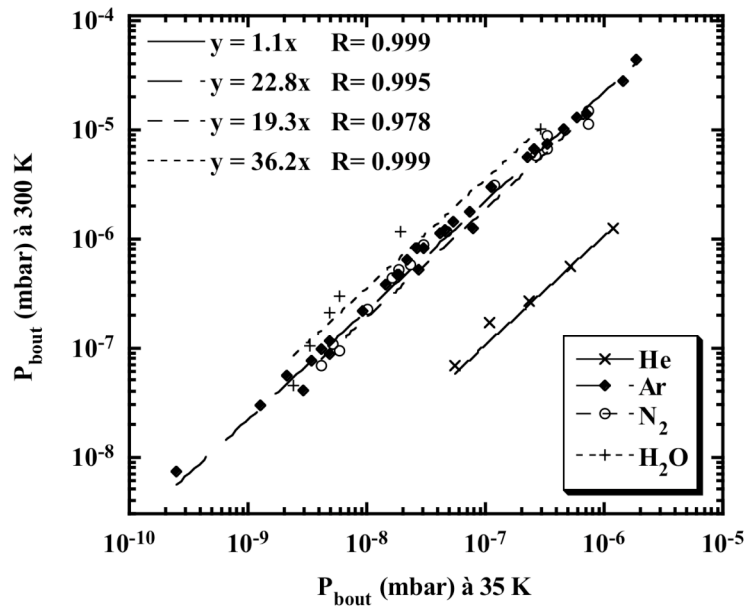


Figure 3.18: Effet de la température sur la pression au niveau du piège pour un gaz donné. Ceci inclut des mesures effectuées avec différents flux de gaz. Ajustement linéaire avec $y = ax$.

❖ Descente en froid

Uniquement dans le cas de l'eau, nous avons effectué des points intermédiaires de température pour suivre l'évolution de la pression au niveau du piège et essayer de comprendre les phénomènes observés.

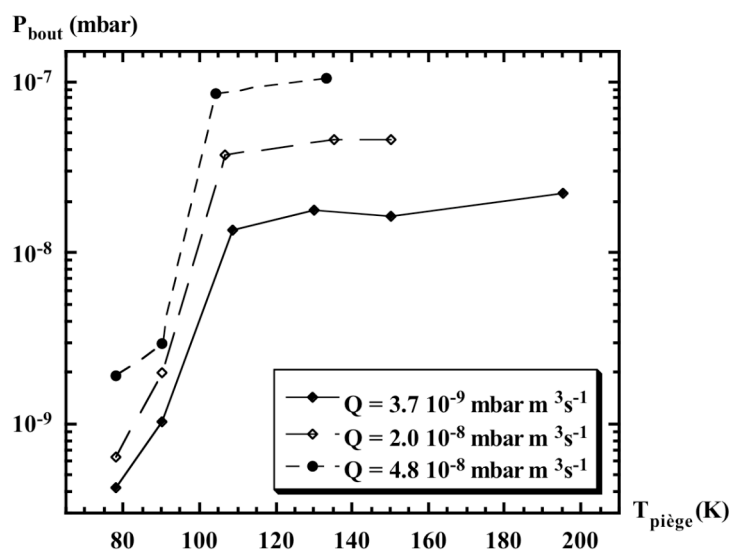


Figure 3.19: Descente en froid. Variation de la pression d' H_2O mesurée proche du piège pour différents flux de gaz.

La figure 3.19 nous montre qu'autour d'une température proche de 100 K, la pression au niveau du piège chute brutalement. Ceci pourrait s'expliquer simplement par la condensation de l'eau sur les écrans cryogéniques et le piège mais la rapidité de l'apparition du phénomène semble difficile à comprendre.

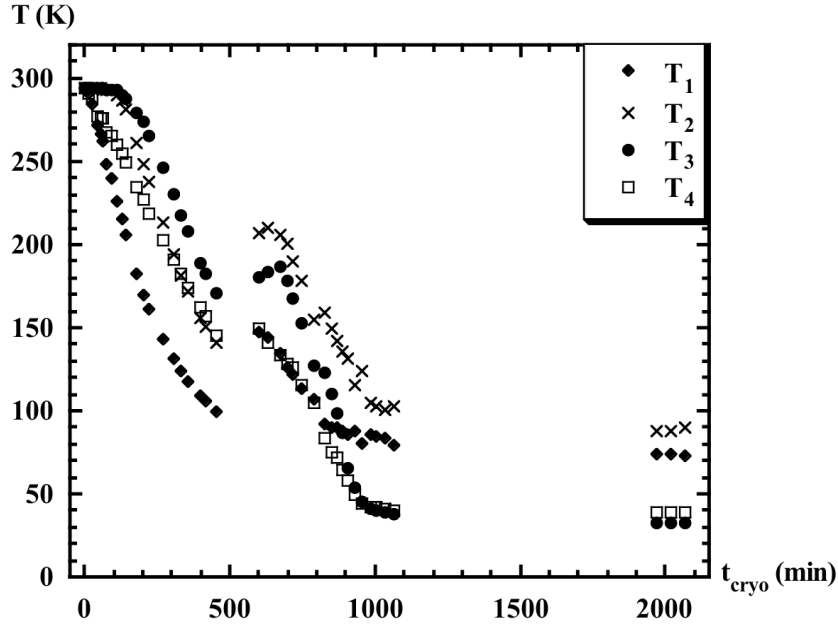


Figure 3.20: Température sur les écrans cryogéniques proches du piège. La descente en froid du piège de 300 à 35 K s'effectue en 36 h. Les relevés de température ont donc été faits en plusieurs fois. Les remontées de température observées sont dues à des arrêts/reprises successives du cryogénérateur. L'emplacement des différents capteurs de température T_i est représenté sur la figure 3.21.

La température de 100 K correspond au moment où la température de l'écran externe commence à se stabiliser alors que l'écran interne, dont le piège est solidaire, continue sa descente avec une charge thermique réduite par la présence de l'écran externe. Bolina et al. (2005) ont observé un pic de désorption de l'eau sur du graphite vers 150 K. Des expériences pour étudier le collage de l'eau avec la température sont en cours sur cette même expérience. D'après une conversation avec les auteurs, il nous a été précisé que le coefficient de collage est relativement constant de 80 à 120 K et diminuerait pour des températures plus grandes. Ces valeurs pourraient expliquer le comportement observé sur la figure 3.20 pour $T_{\text{piège}} = 100$ K (T_3 et T_4 sur la figure 3.21) soit une température de 150 K sur la partie des écrans la plus proche du point d'injection de l'eau (T_2 sur la figure 3.21). Dans PIRENEA, il s'agit de surface de cuivre et non de graphite comme dans celle de l'expérience de Londres (Bolina et al., 2005). De plus, nous subissons l'effet combiné de la descente en température des écrans externes et des écrans internes. Il existe donc un gradient de température dans la zone du piège et il est par conséquent difficile de quantifier ce phénomène. Les ordres de grandeur sont néanmoins là.

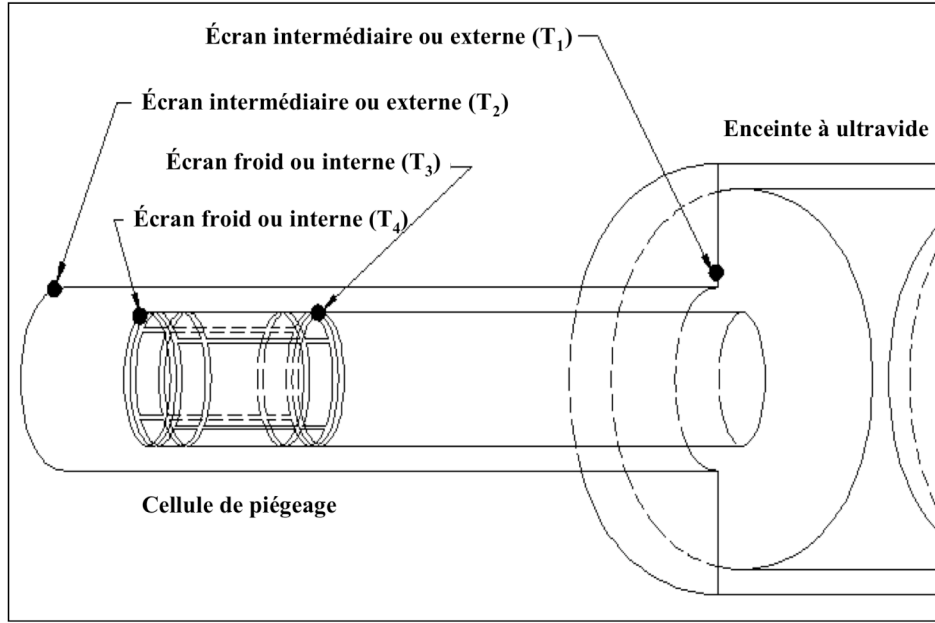


Figure 3.21: Emplacements des capteurs de température proches du piège.

3.5.4.3 Voie gaz tampon

Comme nous l'expliquerons plus en détail plus tard (§ 5.1.3), il est utile de pouvoir relaxer l'énergie des ions par collisions avec un gaz tampon. Nous avons donc fait une étude à 300 et 35 K pour savoir quel gaz rare était le plus approprié et sur quelle voie l'utiliser (Figure 3.22).

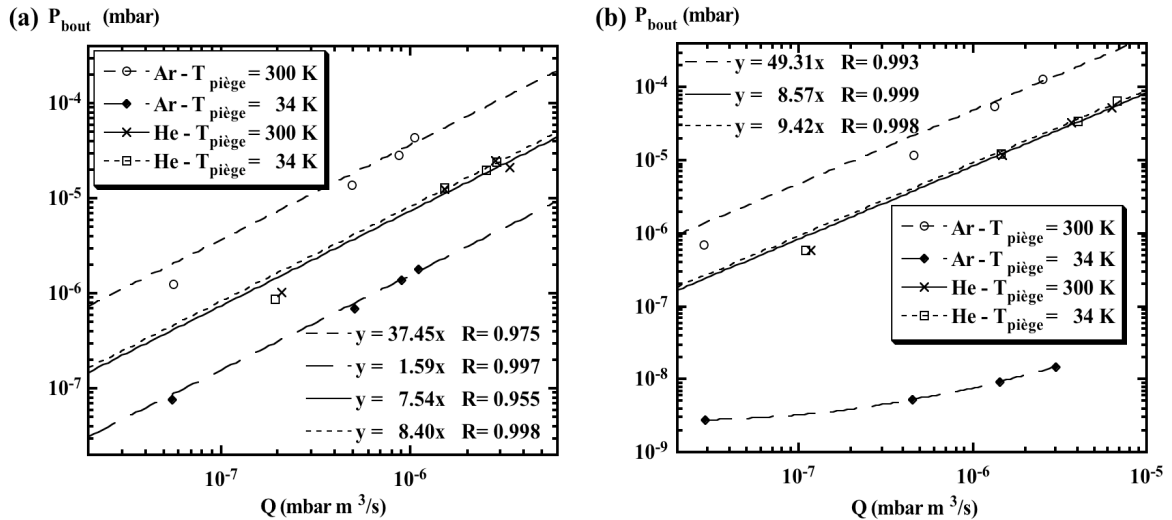


Figure 3.22: Choix du gaz collisionnel (a) VG (b) VGT.

Au vu des résultats obtenus sur la voie VG, nous observons une légère condensation de l'argon à froid sur le piège et les écrans cryogéniques. Sur la voie gaz tampon, le

phénomène s'aggrave car en plus de la condensation décrite précédemment s'ajoute celle dans le tube de la voie tampon, ce tube cheminant entre les deux écrans thermiques (cf. Figure 3.2). Par contre, dans le cas de l'hélium, aucun de ces phénomènes n'est observé. En effet, l'hélium a le même comportement sur les deux voies de gaz étudiées et ce quelle que soit la température du piège. L'hélium est donc le candidat idéal pour servir de gaz collisionnel.

3.5.5 Modélisation

Dans ce paragraphe, nous confrontons les résultats expérimentaux obtenus à une modélisation des écoulements dans PIRENEA. En effet, une étude détaillée de l'évolution temporelle de la quantité de gaz dans l'enceinte pourrait être envisagée en utilisant des équation bilan de la forme (Pickles & Williams, 1977; Hasegawa & Herbst, 1992):

$$\frac{dN}{dt} = \frac{dN_{injection}}{dt} - \frac{dN_{pompage}}{dt} - \frac{dN_{collage}}{dt} + \frac{dN_{désorption}}{dt} \quad (3.16)$$

Comme nous l'avons vu précédemment (§ 3.3.3), la réflexion d'une molécule par une paroi est essentiellement diffuse. En effet, la molécule frappe la paroi, y demeure un court instant, puis en repart dans une direction quelconque. Cependant, lorsqu'une molécule rencontre une surface froide il est possible qu'elle y reste collée. Cela dépend bien sûr de la température de la surface (dans notre cas: entre 300 K et 35 K) et de la nature chimique de la molécule (H_2O est la molécule la plus condensable étudiée). Ainsi, au cours du temps, des molécules sont piégées par les surfaces tandis que d'autres sont libérées.

Dans PIRENEA, l'interaction entre une molécule en phase gazeuse et une surface peut se décrire selon le système différentiel couplé suivant (3.17), résolu numériquement par Dominique Toubanc (CESR):

$$\begin{cases} \frac{dN_g(t)}{dt} = \frac{Q}{kT_1} - \frac{D_p}{V_e} N_g(t) - k_{acc} N_g(t) + k_{evap} N_s(t) \\ \frac{dN_s(t)}{dt} = k_{acc} N_g(t) - k_{evap} N_s(t) \end{cases} \quad (3.17)$$

avec N_g et N_s respectivement le nombre de molécules en phase gazeuse et collées sur les écrans cryogéniques, Q le flux gazeux de notre système d'injection, T_1 la température dans le volume tampon, D_p le débit de la pompe et V_e le volume de l'enceinte ($V_e = 34.6$ l).

où les deux phénomènes d'interaction gaz/surface: l'adsorption (ou accrétion: Ruffle & Herbst, 2000) et la désorption (ou évaporation: Hasegawa & Herbst, 1993) sont représentées par:

$$\diamond k_{acc} = \varepsilon(T_s) \frac{\bar{v}}{l} \quad (3.18)$$

où ε est le coefficient de collage, l la distance typique parcourue par le gaz avant de rencontrer une paroi ($l \sim 0.1$ m) et \bar{v} la vitesse moyenne thermique du gaz.

$$\diamond k_{evap} = \gamma_0 \exp\left[-\frac{E_D}{T_s}\right] \quad (3.19)$$

avec, γ_0 la fréquence vibrationnelle de la liaison d'adsorption (s^{-1}), E_D l'énergie de liaison gaz/surface (K), et T_s la température de la surface des écrans cryogéniques (cf. Figure 3.20).

Il est important de souligner qu'en régime moléculaire, du fait qu'il n'y a aucun mouvement d'ensemble, aucune cohésion, le pompage est avant tout un problème de géométrie. Une pompe n'a aucune action mécanique et n'attire pas les molécules d'une enceinte. Elle n'a d'action que sur les molécules dont le trajet aboutit par hasard dans la pompe.

L'interprétation des mesures avec le modèle nous permet d'ajuster les valeurs de k_p (défini par D_p/V_e), k_{acc} et k_{evap} , et d'accéder aux valeurs de ε et γ_0 (cf. Tableau 3.6) en procédant de la manière suivante:

1. **Azote à 300 K:** nous supposons qu'il n'y a pas de condensation du gaz sur les parois de l'enceinte ultravide de PIRENEA, ce qui implique que $k_{acc} = k_{evap} = 0$ simplifiant ainsi le système d'équation (3.17). La connaissance du flux de gaz entrant Q et donc de la densité de gaz dans l'enceinte (cf. calibrations du § 3.5.4.2) permet alors d'ajuster le flux du pompage, k_p . Par la suite, nous supposerons que l'efficacité de pompage est la même pour H_2O à 300 K.
2. **Azote à 35 K:** la différence de densité à 300 et 35 K pour un même flux de gaz injecté est due à l'adsorption du gaz sur les parois froides. Nous en déduisons k_{acc} . La condensation sur les écrans froids apparaît alors comme un facteur de pompage supplémentaire.
3. Le facteur d'évaporation est ajusté pour rendre compte de la remontée lente de pression observée aux différentes températures.
4. **Eau à 300 et 35 K:** l'utilisation de la même valeur de k_p pour H_2O , nous permet d'ajuster des valeurs de k_{acc} et k_{evap} .

$P_{rés} = 0.5 \text{ mbar} ; \text{Fuite} = 1 \text{ tour}$		N_2		H_2O		
		300 K	35 K	300 K	76 K	35 K
Fig.3.7, Éq.3.14	$\bar{v} \text{ (m s}^{-1}\text{)}^{(a)}$	476	163	594	299	203
	$Q \text{ (mbar m}^3 \text{ s}^{-1}\text{)}$	$4.8 \cdot 10^{-8}$	$4.8 \cdot 10^{-8}$	$6.5 \cdot 10^{-8}$	$6.5 \cdot 10^{-8}$	$6.5 \cdot 10^{-8}$
	$dN_{\text{injecté}}/dt \text{ (mol s}^{-1}\text{)}$	$1.2 \cdot 10^{15}$	$1.2 \cdot 10^{15}$	$1.3 \cdot 10^{15}$	$1.3 \cdot 10^{15}$	$1.31 \cdot 10^{15}$
	$N_{g_mesuré} \text{ (mol)}$	$1.4 \cdot 10^{15}$	$4.8 \cdot 10^{14}$	$7.5 \cdot 10^{14}$	$1.8 \cdot 10^{13}$	$2 \cdot 10^{13}$
	$N_{g_calculé} \text{ (mol)}$	$1.4 \cdot 10^{15}$	$4.8 \cdot 10^{14}$	$7.5 \cdot 10^{14}$	$1.8 \cdot 10^{13}$	$2 \cdot 10^{13}$
	$0 \leq N_s \leq N_{\text{injecté}}$	0	$7.3 \cdot 10^{14}$	$1.5 \cdot 10^{14}$	$1.3 \cdot 10^{15}$	$1.3 \cdot 10^{15}$
	Étape 1	$k_p \text{ (s}^{-1}\text{)}$	0.86	0.86	0.86	0.86
	Étape 2	$k_{acc} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	0	1800	7	450
	Étape 3	$\epsilon_{calculé}$	-	$1.1^{(d)}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	0.15
	Étape 4	$k_{evap} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$8 \cdot 10^{11}$	210^{-3}	$\sim 2 \cdot 10^{11}$	890
Étape 5	$\gamma_o \text{ (s}^{-1}\text{)}^{(b)}$	$7 \cdot 10^{13}$	$7 \cdot 10^{13}$	10^{14}	10^{14}	$\sim 10^{-10}$
	$E_{D_calculé} \text{ (K)}$	1333	1333	1934	1934	1934
	$E_D \text{ (K)}^{(c)}$	1210	1210	1860	1860	1860

Table 3.6: Interaction du gaz sur les écrans cryogéniques. Résultats du programme: (a) En supposant que le gaz se thermalise au contact de la surface. (b) les nombres d'onde des vibrations de valence et de déformation permettant le calcul des fréquences vibrationnelles des liaisons d'adsorption O-H et N-N ont été trouvées respectivement dans une table de spectroscopie infrarouge et dans Vayssilov et al. (2000). (c) Les énergies de liaison de l'azote et de l'eau sont données par Hasegawa & Herbst, (1993) (d) Le taux de collage converge vers 1 si la distance typique parcourue par le gaz avant de rencontrer une paroi vaut 0.087 m.

Les valeurs des énergies de liaisons E_D calculées sont assez compatibles avec celles trouvées dans la littérature ce qui nous montre la pertinence du modèle utilisé. D'après le tableau 3.6, le coefficient de collage nous indique que l'eau colle aisément sur les écrans cryogéniques et le piège et malheureusement il en va de même pour l'azote, ce qui est en accord avec les mesures de pression. En principe, nous pouvons déduire du système d'équation 3.17 la pression de gaz à chaque température. Cependant, la dépendance en température du coefficient de collage ϵ n'est pas connue et empêche donc de calculer la pression à chaque température. Cette méthode ne peut donc pas être utilisée pour calibrer les taux de réaction ion/molécule qui vont être étudiées par la suite. Toutefois, la faible valeur de ϵ calculée à 300 K (y compris dans le cas de l'eau), prouvant ainsi l'absence de condensation du gaz sur les parois froides, permet de supposer que la pression P_{bout} reflète assez bien la pression réelle se trouvant au niveau du piège $P_{\text{piège}}$. Aussi, par la suite, nous admettrons que $P_{\text{bout}} = P_{\text{piège}}$ à 300 K.

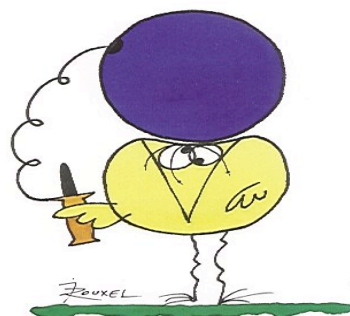
3.6 Synthèse des résultats

Pour pouvoir quantifier le taux d'une réaction ion/molécule, il faut connaître la quantité de gaz ayant réagi. Dans ce but, nous avons testé une méthode de calibration par des mesures traditionnelles de pression. Ceci nous a permis de mieux comprendre et de quantifier dans une certaine mesure les écoulements de gaz dans PIRENEA. Cependant, en dehors des valeurs de calibration effectuées notre capacité de prédire la pression dans l'enceinte en fonction du flux de gaz injecté est limitée par notre mauvaise connaissance en particulier de la dépendance du taux de collage avec la température. Il nous faut donc développer un nouveau procédé pour quantifier la densité de gaz quelle que soit la température des écrans. Dans le chapitre suivant, nous présentons une nouvelle méthode basée sur l'amortissement du mouvement cyclotronique des ions.

Chapitre IV

Une nouvelle méthode de calibration de la densité basée sur l'amortissement du mouvement cyclotronique

Les devises Shadok



EN ESSAYANT CONTINUUELLEMENT
ON FINIT PAR RÉUSSIR. DONC :
PLUS ÇA RATE, PLUS ON A
DE CHANCES QUE ÇA MARCHE.

Sommaire

4.1	MOTIVATIONS ET CHOIX DE LA METHODE	92
4.1.1	Processus responsables de la perte du signal au cours du temps	92
4.1.2	Études menées pour comprendre et minimiser ces processus.....	94
4.2	LE MODELE DE GUAN ET AL. (1997).....	96
4.3	ACQUISITION ET TRAITEMENT DES DONNEES.....	98
4.3.1	Déroulement d'une expérience typique	98
4.3.2	Détermination expérimentale du facteur d'amortissement, $1/\tau$	99
4.3.2.1	Mise en évidence du phénomène de déphasage dans PIRENEA	99
4.3.2.2	Extraction du facteur d'amortissement	99
4.3.2.3	Exemple: cas de l'eau	101
4.4	PRESENTATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	101
4.4.1	Influence du gaz à 300 K.....	101
4.4.1.1	Loi du facteur d'amortissement à 300 K pour différents gaz.....	101
4.4.1.2	Incertitudes sur la mesure.....	103
4.4.2	Effet de la température sur k_{coll} et $f(\omega)$	104
4.5	INTERPRETATION DES RESULTATS	104
4.5.1	Comparaison des résultats expérimentaux avec le modèle des sphères dures	104
4.5.2	Utilisation du facteur $1/\tau$ pour mesurer la densité	106
4.6	SYNTHESE DES RESULTATS.....	109

Dans le chapitre précédent, nous avons réalisé une série de calibrations afin d'estimer au mieux la pression régnant dans le piège en fonction de la température. Cependant, ces mesures sont limitées à un certain nombre de gaz et d'autre part, n'excluent pas un différentiel entre la pression dans le piège en raison des problèmes de condensation. Nous avons donc cherché à mettre au point une méthode qui soit utilisable quel que soit le gaz utilisé et qui donne une valeur de la densité dans le piège lui-même. Cette méthode utilise les collisions des ions avec le gaz neutre comme sonde de la densité de gaz. Elle est basée sur l'amortissement du signal transitoire des ions. Les motivations, procédures et utilisations de cette technique seront présentées dans cette partie en s'appuyant essentiellement sur deux publications consacrées à ce sujet: Guan et al. (1997) et Kaiser et al. (2005).

4.1 Motivations et choix de la méthode

Malgré de nombreuses études théoriques et expérimentales sur ce sujet, la compréhension du mouvement des ions dans un FTICR-MS n'en reste pas moins complexe. Toutefois, des recherches fondamentales sur les propriétés quantitatives d'un FTICR-MS ont produit des observations intéressantes. En effet, la qualité du nuage d'ions joue un rôle fondamental sur les performances de l'instrument (résolution, sélectivité en masse, sensibilité). Des nuages contenant un plus grand nombre d'ions ont une plus grande densité de charge et sont à priori plus stables (Bresson et al., 1998). Ceci permet d'observer un transitoire plus long (cf. Figure 2.10) et donc de gagner en résolution en masse. Cependant si les ions contiennent différentes masses groupées dans des nuages de stabilités différentes, les mesures d'abondances relatives des ions sont perturbées (Gordon & Muddiman, 2001 ; Bresson et al., 1998) et ceci peut entraîner des erreurs significatives sur des calculs de constantes physico-chimiques, ou sur une mesure impliquant une information isotopique. Aussi, de nombreux travaux ont été réalisés pour identifier et réduire ces perturbations et contribuent aujourd'hui aux avancées technologiques de l'instrument.

4.1.1 Processus responsables de la perte du signal au cours du temps

La détérioration du signal de détection dans une cellule ICR au cours du temps pourrait s'expliquer par la combinaison complexe des deux phénomènes prédominants suivants:

4.1.1.1 Atténuation du mouvement cyclotronique (Guan et al., 1997)

Ce phénomène résulte des collisions entre les ions et les atomes ou molécules neutres résiduels présents dans la cellule ICR au moment de la détection. Les collisions entraînent une perte d'énergie cinétique d'une partie des ions. Aussi pour maintenir une fréquence cyclotronique constante, il en découle un mouvement cyclotron de plus faible orbite

recentrant les ions dans le piège et par conséquent les éloignant des plaques de détection provoquant ainsi l'atténuation du signal observé.

Ce processus dit de relaxation homogène est illustré sur la Figure 4.1.

4.1.1.2 Déphasage du mouvement cyclotronique

Ce processus se produit quand le nuage d'ions perd sa cohérence de phase, c'est-à-dire que des ions de même rapport m/z tournent sur une même orbite cyclotronique mais avec des phases variables. Cette perte de cohérence aboutit à la perte du signal observé. Un certain nombre de paramètres contribuant au déphasage du nuage d'ions ont été identifiés par Peurrung & Kouzes (1994), nous allons énumérer et illustrer certains d'entre eux:

❖ l'accumulation d'ions, la charge d'espace

Ex: La puissance de l'impact laser servant à produire les ions est suffisante pour saturer le piège. Dans ces conditions, la charge d'espace conduit à l'éjection d'une partie des ions par répulsion coulombienne. Cet effet diminue jusqu'à devenir négligeable au fur et à mesure que le nombre d'ions présents dans la cellule diminue. C'est pourquoi, dans le cadre de mesures quantitatives, il est nécessaire d'attendre quelques secondes après le tir laser afin que la population d'ions dans le piège soit stabilisée. De plus, ce délai est intéressant à exploiter dans le cadre de l'étude d'espèces isolées d'intérêt astrophysique, puisqu'il permet le refroidissement radiatif des ions.

❖ les inhomogénéités du champ électromagnétique

Ex: La fréquence de giration des ions est observée à $\nu_c' = \nu_c - \nu_m$ (Equation 2.6) où ν_m est le champ de dérive induite par le champ électrostatique généré par les électrodes de piégeage. Dans un champ de potentiel quadripolaire tridimensionnel, la fréquence de giration d'un ion est indépendante des positions du nuage d'ions dans la cellule d'ICR (Guan & Marshall, 1995). Cependant, dans la plupart des cellules ICR conçues, ce puits de potentiel est loin d'être parfait, et les composantes non harmoniques ou asymétriques résultants de cette imperfection peuvent contribuer à une dérive spatiale de la fréquence de giration observée (Bruce et al., 1993 ; Guan et al., 1993). En fait, certains ions peuvent avoir une énergie (ou une vitesse) suffisante pour suivre une trajectoire différente de celle du nuage d'ions ce qui conduit à une perte de signal détecté. À noter que le champ coulombien de charge d'espace généré par le nuage d'ions lui-même induit une fréquence de dérive supplémentaire (Peurrung & Kouzes, 1994).

La Figure 4.1 illustre cet effet de relaxation inhomogène (déphasage) sur le mouvement cyclotronique des ions.

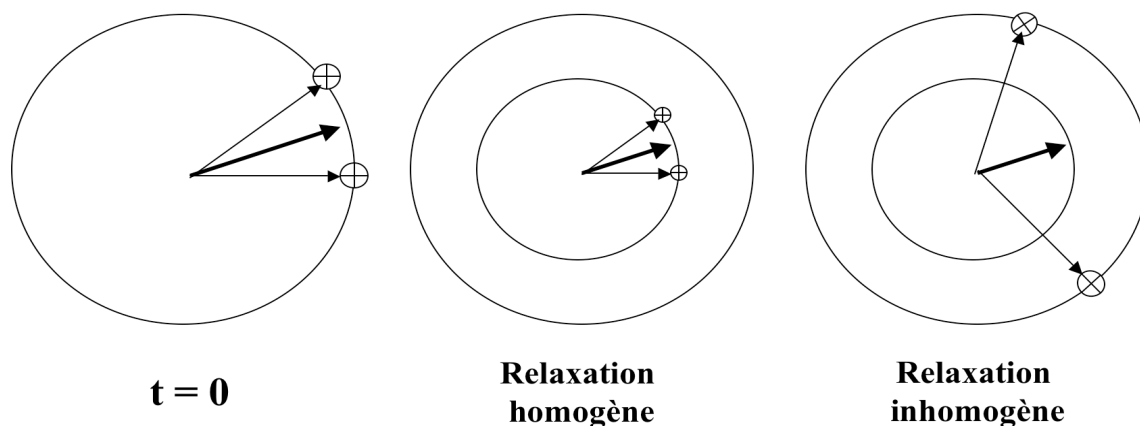


Figure 4.1: Relaxation homogène et inhomogène du mouvement des ions. D'après Comisarow (1982).

4.1.2 Études menées pour comprendre et minimiser ces processus

Hormis l'observation d'harmoniques multiples (Pan et al., 1987 ; 1988 ; Nikolaev et al., 1990 ; Grosshans et al., 1991), il n'existe actuellement aucune méthode pratique pour différencier les contributions de chaque mécanisme de perte de signal lié aux phénomènes d'atténuation et de déphasage du mouvement cyclotronique. De véritables efforts ont donc dû être faits pour minimiser au mieux ces contributions (Stults, 1997 ; Shi et al., 1998 ; Gordon & Muddiman, 2001 ; Wigger et al., 2002) et même dans certain cas, complètement éliminer le phénomène de déphasage (Bruce et al., 1994 ; Smith et al., 1994 ; Chen et al., 1995 ; DiFilippo et al., 1995 ; Cheng et al., 1996).

4.1.2.1 Cas d'un ion unique

Dans les derniers travaux cités, seul un ion d'un rapport m/z spécifique est présent dans la cellule ICR et donc la question de cohérence de phase entre ions ne se pose pas. L'unique charge disponible produit alors un courant image parfaitement discernable puisque le seul mécanisme possible de perte de signal résulte des collisions avec le gaz résiduel. Suite à cela, Bruce et al. (1998) ont démontré une augmentation significative du temps de détection par comparaison d'expériences d'ion unique avec celles impliquant un nuage d'ions du même poids moléculaire et dans des conditions de vide similaires. Ainsi, l'effet dû au déphasage du nuage d'ions a pu être évalué par différence des deux signaux obtenus.

4.1.2.2 Cas d'un nuage d'ions

Dans les dispositifs FTICR-MS usuels, un nuage d'ions est nécessaire pour induire un courant image sur les deux électrodes de détection. À l'intérieur de ce nuage, les ions d'un même rapport m/z (et ayant une vitesse inférieure à la vitesse critique d'échappement) formant un paquet d'ions stable s'excitent mutuellement en cohérence de phase

augmentant ainsi la charge collective du nuage et générant leur propre champ électrique. Le paquet d'ions excités adopte alors un mouvement de rotation supplémentaire par rapport au centre du nuage d'ions qui limite la perte de cohérence du nuage d'ions et permet d'augmenter le temps de détection (Peurrung & Kouzes, 1994).

4.1.2.3 Cas de plusieurs nuages d'ions

La stabilité d'un nuage d'ions est d'autant plus grande que la charge est importante. Comme nous venons de le voir, cette stabilité contribue à empêcher les effets dûs au déphasage. Cependant, la densité d'ions formant un nuage d'ions et contribuant également à sa stabilité se voit limitée par le phénomène de coalescence (Peurrung & Kouzes, 1994 ; Mitchell & Smith, 1996). En effet, plus le nombre d'ions est important et plus l'espace séparant deux nuages d'ions de rapport m/z distinct est restreint. Au lieu d'adopter un mouvement de rotation propre à chacun, les nuages d'ions de fréquences cyclotroniques proches vont s'entraîner les uns les autres dans un mouvement de rotation similaire jusqu'à devenir indissociable (Mitchell & Smith, 1995). En fait, c'est le nuage d'ions le plus dense (de plus haute densité de charge donc plus stable) qui va perturber le mouvement du nuage d'ions moins dense (ou des nuages d'ions moins denses), celui-ci perdant plus rapidement sa cohérence de phase. C'est ce que l'on appelle le phénomène de coalescence qui se traduit dans un spectre de masse par un pic contenant par exemple deux espèces isotopiques.

En conclusion, la réduction du phénomène de déphasage repose essentiellement sur la capacité à piéger une population d'ions assez importante pour assurer la stabilité du nuage d'ions pendant la détection mais suffisamment petite pour éviter la coalescence.

Par la suite, nous allons nous focaliser sur l'amortissement du mouvement cyclotronique des ions lié aux collisions avec le gaz (neutre) présent dans la cellule suite à une excitation dipolaire (§ 2.3.3.4). Il s'agira de relier cet amortissement aux différents paramètres de l'expérience (nature du gaz, pression, température). Très peu de mesures quantitatives existent hormis les travaux de De Koning (1989).

4.2 Le modèle de Guan et al. (1997)

L'effet des collisions ion/neutre sur l'amortissement du mouvement des ions est décrit dans le papier de Guan et al. (1997). La figure 4.2 extraite de ce papier résume les deux types de comportements attendus selon que la collision ion/neutre peut être décrite plutôt dans un modèle de type Langevin (Langevin, 1905 ; Su & Bowers, 1973) ou de type sphères dures (Laukien, 1987). L'objectif de Guan et al. était d'étudier la trajectoire des ions dans un FTICR selon ces deux modèles afin d'améliorer la détection des ions de haut rapport m/z qui nécessitent la mesure d'un transitoire de longue durée. Pour cela, les auteurs ont négligé les perturbations dues au potentiel électrostatique de piégeage en supposant que les ions étaient parfaitement confinés au centre de la cellule au début de leurs expériences. Ils ont conclu que le modèle des sphères dures était le plus adapté pour décrire le mouvement des ions de haut rapport m/z . Après une description historique de ces deux modèles, nous allons montrer comment la densité de neutres dans le piège, $n_{\text{piège}}$, peut être quantifiée à toutes les températures en tirant profit de ce processus.

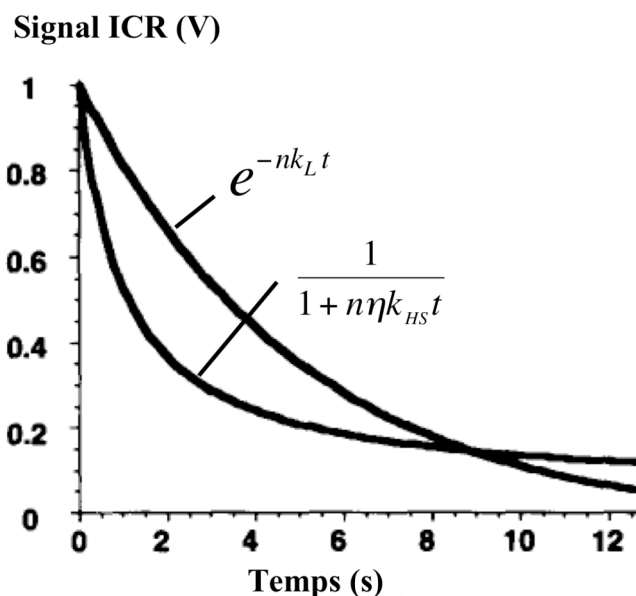


Figure 4.2: Profil temporel du mouvement cyclotron des ions simulé par les mécanismes ion/molécule de Langevin (k_L) et sphères dures (k_{HS}) où $\eta = m_N / (m_N + m_I)$ avec m_N et m_I les masses respectives du neutre et de l'ion. D'après Guan et al. (1997).

4.2.1 Le modèle de Langevin

La théorie de Langevin considère la collision de deux particules ponctuelles sans énergie interne, l'une ionique de charge q et l'autre neutre de polarisabilité isotropique α . Elle établit alors l'expression de la constante de vitesse de capture, k_c . Une capture correspond à une collision dans laquelle les deux particules peuvent effectivement se rencontrer et rester au voisinage l'une de l'autre dans un complexe ion/neutre. Il peut alors y avoir transfert d'énergie et éventuellement réaction chimique.

Ce taux de réaction se déduit de la section efficace par la relation $k_c = v_0 \sigma(v_0)$ où v_0 est la vitesse thermique moyenne à la température T. Toutes les démonstrations et approximations conduisant à l'expression de cette constante seront plus amplement détaillées dans l'Annexe B. Ainsi, en exprimant la polarisabilité du neutre en Angström³ (Å³), la charge q en nombre de charges élémentaires, les masses de l'ion I et du neutre N en unité de masses atomiques, nous obtenons une constante de Langevin en cm³s⁻¹, indépendante de la vitesse, suivant la relation suivante:

$$k_L = 2,38.10^{-9} q \sqrt{\alpha \left(\frac{1}{m_I} + \frac{1}{m_N} \right)} \quad (4.1)$$

Les polarisabilités peuvent être obtenues à partir d'un certain nombre de sources bibliographiques, tout particulièrement les travaux de Miller (1990), ainsi que sur le site internet suivant: www.ens.uqac.ca/chimie/Chimie_theorique/cadres/Cadre_chap_13.htm. Ceux-ci fournissent une tabulation étendue des polarisabilités moléculaires ainsi que des méthodes empiriques pour déterminer de manière précise les polarisabilités d'autres molécules.

4.2.2 Le modèle des sphères dures

Dans le modèle des sphères dures, la collision à deux corps peut être considérée comme efficace lorsque la distance de leurs centres est inférieure à la somme de leurs rayons respectifs. Ce schéma impose, d'une part de pouvoir modéliser les molécules par des boules, ce qui est difficile à admettre dans le cas de grandes molécules planes, et d'autre part, que ces boules soient pourvues d'une surface rigide matérielle, ce qui est très critiquable au regard de la nature de la couche électronique prévue par la physique quantique. Néanmoins, lorsque aucune donnée électrostatique n'existe sur les réactants, le modèle des sphères dures reste le seul recours pour étudier les collisions.

Dans notre cas, ce modèle décrit le contact entre un ion de haut rapport m/z (C₂₄H₁₂⁺) et un neutre simplement comme le produit de la section efficace de collisions de l'ensemble, σ_{HS} ($\sigma_{HS} = \pi r_0^2$) avec leur vitesse relative. Dans le cas où, la vitesse de l'ion est prépondérante, on peut écrire:

$$k_{HS} = v_c \pi r_0^2 \quad (4.2)$$

où r_0 est la somme des rayons caractéristiques de l'ion et du neutre (le détail du calcul de ces rayons se trouve en Annexe C) et v_c la vitesse cyclotronique des ions reliée au rayon de giration (cf. § 2.3.3.3) par la relation $v_c = 2\pi v_{gr} r_{gr}$. Avec un rayon de giration égal à 12.5 mm (cf. § 2.3.3.3.), $v_c \approx 20$ km/s.

La table 4.1 regroupent les calculs des constantes k_L et k_{HS} pour les gaz étudiés à 300 K.

Gaz	M (g/mol)	v (m/s)	α (Å ³)	r_0 (Å)	k_L (cm ³ /s)	k_{HS} (cm ³ /s)
He	4	1260	0.20	3.00	$5.3 \cdot 10^{-10}$	$5.7 \cdot 10^{-9}$
Ar	40	398.5	1.62	3.00	$5.0 \cdot 10^{-10}$	$5.7 \cdot 10^{-9}$
Xe	131.3	220	4.15	4.30	$5.0 \cdot 10^{-10}$	$11.6 \cdot 10^{-9}$
N ₂	28	476.3	1.73	3.27	$6.1 \cdot 10^{-10}$	$6.7 \cdot 10^{-9}$
O ₂	32	445.5	1.60	3.30	$5.5 \cdot 10^{-10}$	$6.8 \cdot 10^{-9}$
CH ₄	16	630	2.60	4.09	$9.7 \cdot 10^{-10}$	$10.5 \cdot 10^{-9}$
H ₂ O	18	641.6	1.44	3.96	$6.8 \cdot 10^{-10}$	$9.9 \cdot 10^{-9}$

Table 4.1: Calcul des constantes théoriques selon les modèles de Langevin et sphères dures à 300 K et à la vitesse des ions $C_{24}H_{12}^+$ soit $v_c = 20$ km/s.

4.3 Acquisition et traitement des données

Nous cherchons à exploiter l'amortissement cyclotronique des ions pour quantifier le nombre de chocs d'un gaz donné avec des ions non réactifs comme par exemple $C_{24}H_{12}^+$ présents dans la cellule ICR afin d'évaluer la densité (ou la pression) réelle de gaz interagissant lors des réactions ion/molécule. Dans cette partie, nous détaillerons la procédure expérimentale résumée à la figure 4.3 permettant la mesure de ce facteur d'amortissement responsable de la perte du signal.

4.3.1 Déroulement d'une expérience typique

Les mesures s'effectuent par création et piégeage des ions $C_{24}H_{12}^+$, puis par l'injection d'une quantité connue de gaz pendant la détection (grâce aux calibrations effectuées au chapitre 3) suivie de l'évolution du signal d'ions en fonction du temps. On observe bien que plus la pression du gaz augmente, plus les effets expliqués au paragraphe 4.1.1.1 s'accroissent et plus le signal observé s'amortit. L'atténuation du mouvement cyclotronique se traduit alors comme le montre la figure 4.3 (a) par l'écrasement du pic $C_{24}H_{12}^+$ au cours du temps.

Les paramètres de l'expérience ont été soigneusement ajustés et contrôlés lors de l'enregistrement et du traitement de ces spectres, à savoir:

- ❖ Température: 35 à 300 K.
- ❖ Nombre de points détectés: 524288 points à raison de 1 μ s/point (soit une durée d'enregistrement de 0.525 s).
- ❖ Dépouillement des données:
 - Nombre de points de la transformée de Fourier: 65356 points.
 - Canal initial: 1000 à 511000 points.
 - Largeur du signal observé: 10000 points (soit un intervalle de temps de 0.01 s).

- Fonction d'analyse d'apodisation¹: aucune.

La méthode consiste à segmenter le domaine temporel entier d'acquisition (soit 0.525 s) en intervalles de temps successifs plus petits et réguliers (soit 0.01 s). La transformée de Fourier individuelle de ces segments permet d'extraire l'amplitude maximale du pic ($m/z = 300$) de chaque segment et ainsi de suivre la diminution du signal d'ions $C_{24}H_{12}^+$ dans la cellule ICR au cours du temps (figure 4.3 (b)) pour en déduire le facteur d'amortissement correspondant.

4.3.2 Détermination expérimentale du facteur d'amortissement, $1/\tau$

4.3.2.1 Mise en évidence du phénomène de déphasage dans PIRENEA

Aussi, en suivant le mode opératoire décrit précédemment, deux expériences successives ont été réalisées à l'identique à l'exception de la présence ou non d'un gaz pendant la détection (Figure 4.3 (c)). Dans cette même figure, deux détections ont été réalisées à 10 s d'intervalles.

Avec ou sans gaz, une décroissance rapide du signal d'ions est observée dans les premiers pas de temps, suivie d'un comportement plus plat. Étant donnée la faible pression résiduelle à laquelle nous travaillons, il est difficile de considérer que cette décroissance brutale du signal, observée sur les premiers intervalles, soit due aux collisions. Elle est plutôt l'évidence d'une perte d'ions et/ou de cohérence du nuage d'ions. L'importance du phénomène de déphasage est mis en évidence par les détections multiples (cf. Figure 4.3).

4.3.2.2 Extraction du facteur d'amortissement

Comme nous ne nous intéressons ici qu'aux amortissements par collisions, nous avons éliminé l'effet dû au déphasage (démonstré au paragraphe précédent) en masquant ces premiers points (typiquement $t < 40$ ms). Comme le montre la Figure 4.3 (c), nous constatons que le comportement en $1/(1+t/\tau)$ de type sphères dures nous permet d'ajuster la partie rapide de la courbe d'amortissement contrairement à un modèle de type Langevin qui ne permet de rendre compte que de la partie de décroissance plus lente.

¹ Le signal produit par les ions piégés dans la cellule est détecté pendant un temps fini. La coupure brutale du signal temporel se traduit dans le domaine fréquentiel par l'apparition de pics secondaires entourant le pic de masse principal. Ces pics secondaires peuvent empêcher la détection de vrais pics de masse de faible abondance et au voisinage du pic principal. Une diminution de ces "pics parasites" peut être obtenue en appliquant une fonction de poids au signal brut détecté. Cette technique est appelée "apodisation" dans le domaine fréquentiel.

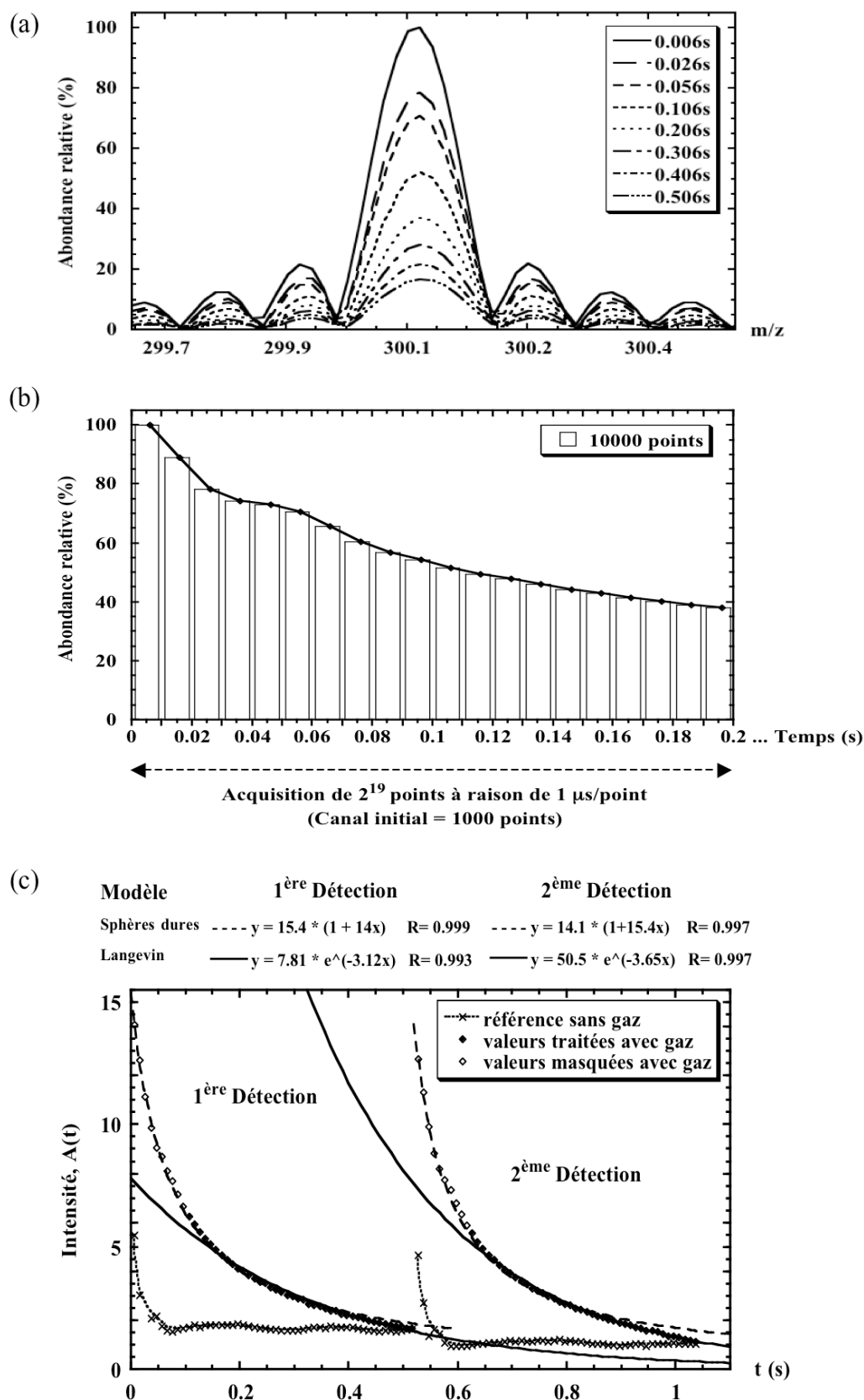


Figure 4.3: Procédure expérimentale permettant la détermination du facteur d'amortissement, $1/\tau$. Cas du coronène dans H_2O ($P_{bout} = 1.8 \cdot 10^{-7}$ mbar) avec une pression résiduelle de $2.3 \cdot 10^{-10}$ mbar.

Tous les résultats présentés dans ce chapitre proviennent d'un traitement par le modèle des sphères dures suivant la relation:

$$A(t) = \frac{A_0}{1 + t/\tau} \quad (4.3)$$

avec A l'amplitude du signal d'ions et $1/\tau$ le facteur d'amortissement recherché.

4.3.2.3 Exemple: cas de l'eau

Prenons l'exemple précis de la figure 4.3 (c) pour deux détections successives (une à 5 s après le début de l'injection de gaz l'autre à 15 s, l'injection ayant lieu sur un palier de 20 s), le facteur d'amortissement dû aux collisions avec H_2O vaut respectivement 14 et 15.4 s^{-1} pour une température de travail de l'ordre de 300 K et une pression d'injection correspondant à $1.8 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ au niveau du piège (en respectant les coefficients de calibration précédemment détaillés dans le Chapitre 3). Nous observons une légère augmentation du taux d'amortissement dans le cas de la deuxième détection. Par la suite, nous n'utiliserons la deuxième détection que pour vérifier la cohérence avec le taux d'amortissement de la première détection.

4.4 Présentation des résultats expérimentaux

Dans cette partie, nous présentons les résultats obtenus sur l'amortissement du signal transitoire des ions pour les différents gaz étudiés avec des conditions d'injection variées. Cette étude sera par la suite complétée pour certains gaz par une variation de la température de travail ($35 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$). L'ensemble des résultats obtenus lors de ces expériences sera interprété dans la section suivante.

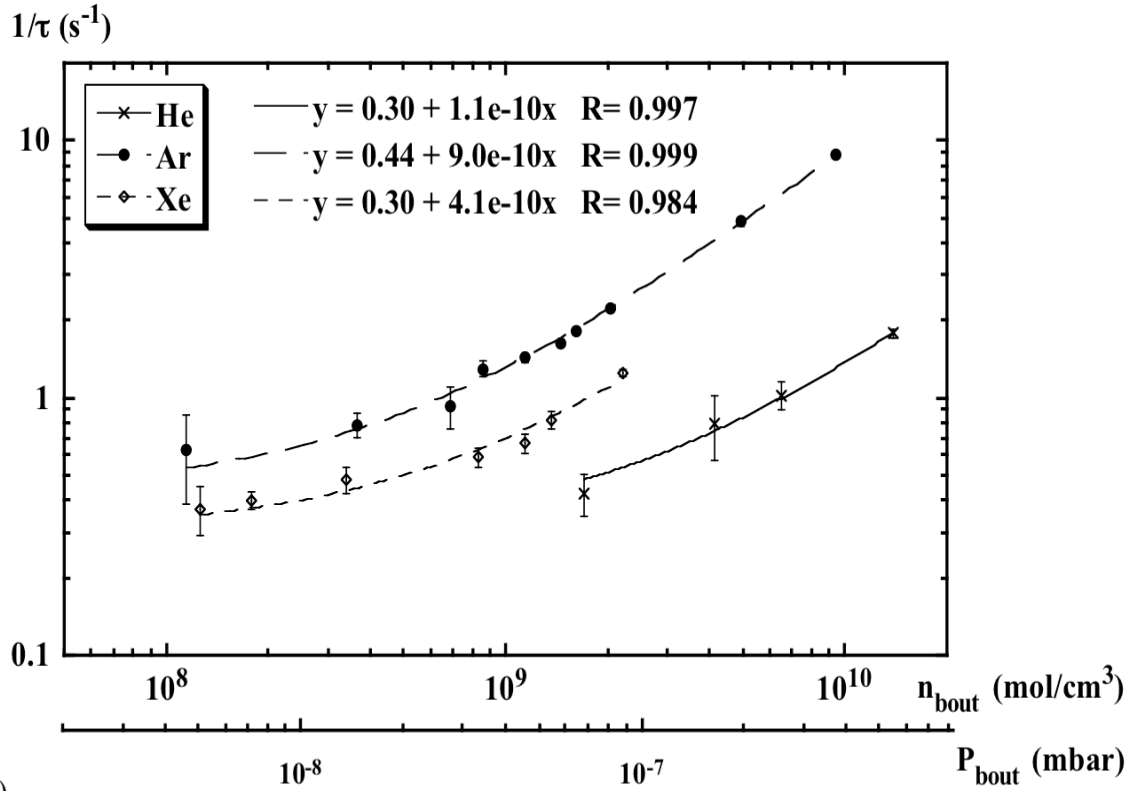
4.4.1 Influence du gaz à 300 K

Dans un premier temps, nous avons travaillé à température ambiante (300 K) avec les gaz suivants: quelques gaz rares (He, Xe et Ar), deux molécules diatomiques (N_2 et O_2), et enfin deux molécules polyatomiques (CH_4 et H_2O).

4.4.1.1 Loi du facteur d'amortissement à 300 K pour différents gaz

Comme précédemment expliqué, pour chacune des conditions d'injection de gaz, nous avons, tout d'abord, évalué par le biais des calibrations du Chapitre 3, la pression de gaz disponible au niveau du piège (P_{bout}) ainsi que la densité de gaz correspondante (n_{bout}) en appliquant la loi de gaz parfaits $n_{\text{bout}} = P_{\text{bout}}/kT_{\text{piège}}$. Cependant, les mesures de calibration n'ont été effectuées que pour l'hélium, l'argon, le diazote et l'eau. Aussi dans les autres expériences, nous accédons seulement à la valeur de P_{haut} , qu'il va falloir corriger du facteur de réponse de la jauge (Table 3.5). D'autre part, la valeur de P_{bout} est déduite de celle de P_{haut} selon les figures 3.16 et 3.17. Pour cela, nous avons supposé que le xénon adopterait un comportement similaire à celui de l'hélium tandis que le dioxygène et le méthane se rapprocheraient plus de celui du diazote.

(a)



(b)

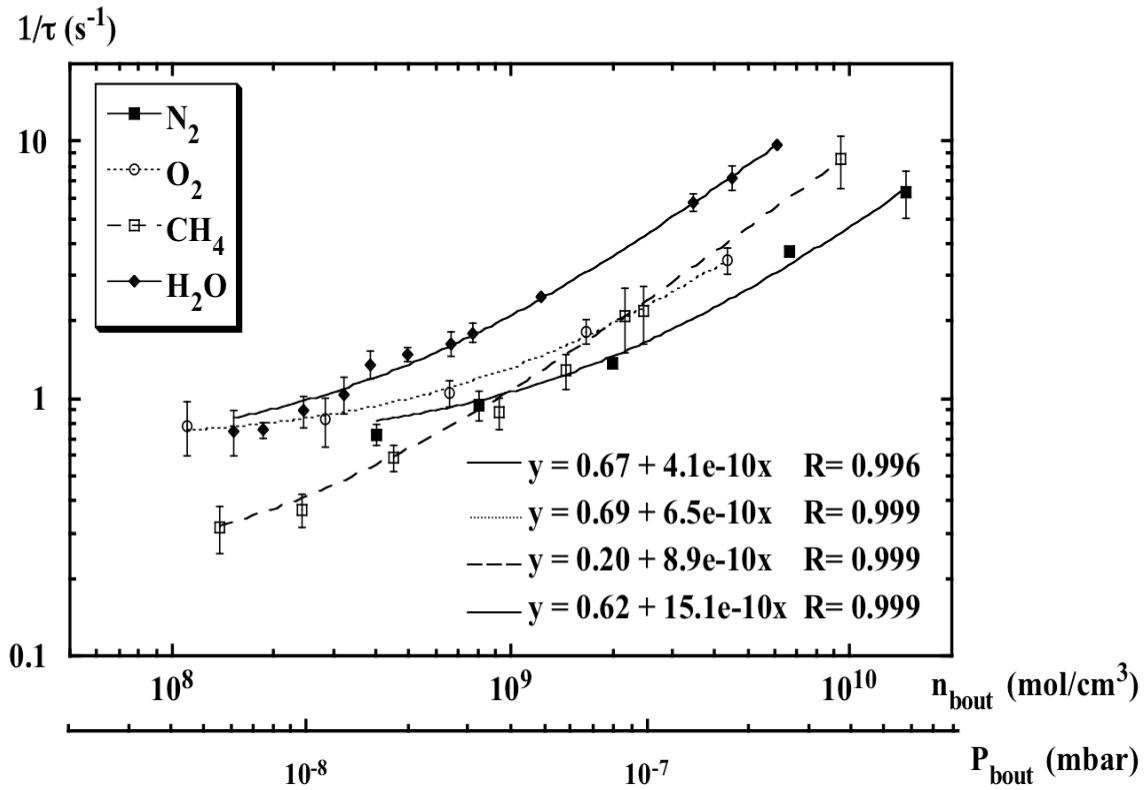


Figure 4.4: Effet de la nature du gaz sur le facteur d'amortissement $1/\tau$ du mouvement transitoire des ions à 300 K: (a) sur les gaz rares (b) sur les molécules.

Ensuite, nous avons réalisé exactement dans les mêmes conditions de travail (injection, gaz...), des expériences permettant d'extraire la valeur de l'amortissement du signal d'ions en suivant la procédure expérimentale décrite au paragraphe 4.3. Pour un gaz donné, nous pouvons alors tracer la courbe $1/\tau = f(n_{\text{bout}})$, avec une correspondance en pression (P_{bout}), comme le montre la figure 4.4. La pente de la droite obtenue peut alors s'exprimer par:

$$\frac{1}{\tau} = f(\omega) + k_{\text{coll}} n_{\text{bout}} \quad (4.4)$$

avec k_{coll} , le taux de collision ion/neutre et $f(\omega)$ un facteur de perte supplémentaire probablement lié à la perte de cohérence du nuage d'ions (cf. § 4.5).

4.4.1.2 Incertitudes sur la mesure

Pour chacune des conditions d'injection, nous enregistrons quatre acquisitions pour un signal d'intensité moyenne correspondant à une hauteur de pic de 10. Cette intensité varie d'un tir à l'autre. Nous avons donc regroupé nos points en deux familles d'intensités plus ou moins fortes par rapport à l'intensité moyenne que nous nous sommes fixée.

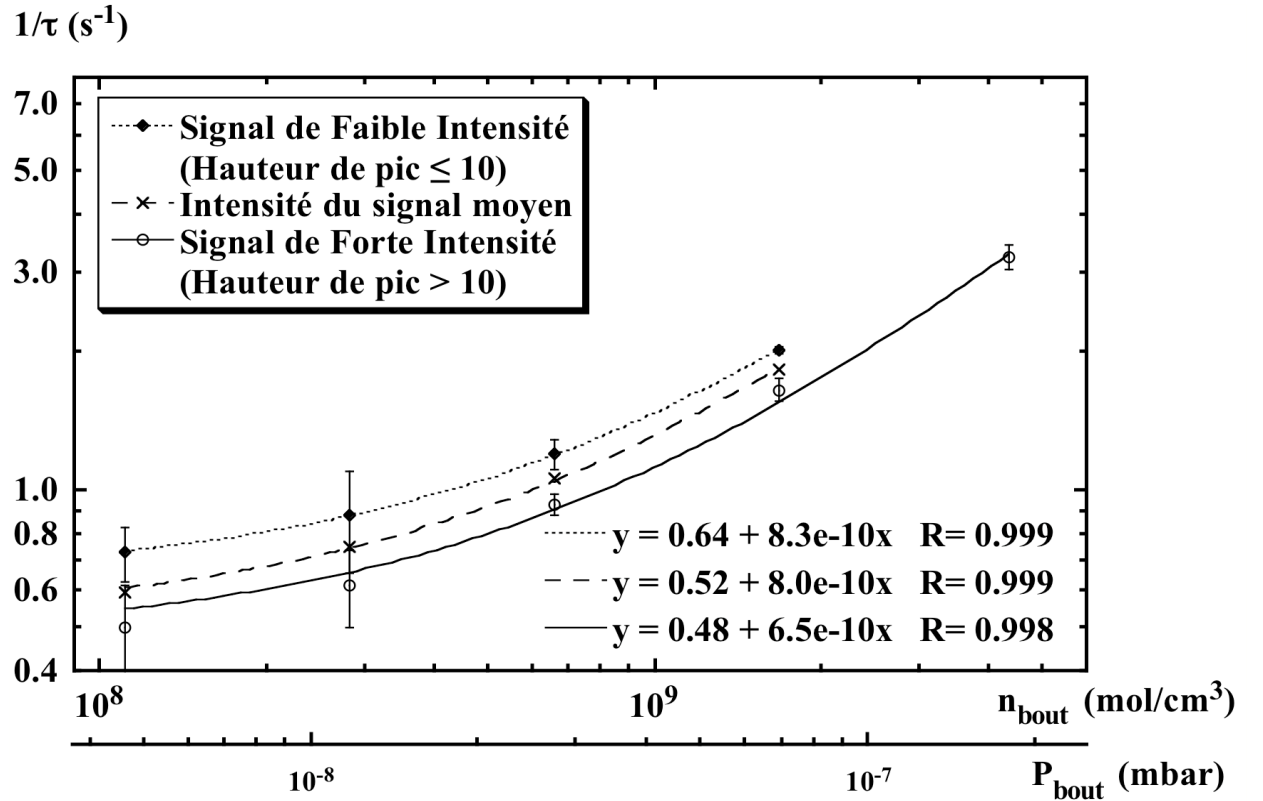


Figure 4.5: Erreur sur la mesure du facteur d'amortissement $1/\tau$. Cas de l'oxygène à 300 K.

Ainsi, la moyenne statistique de ces deux populations d'ions nous permet d'estimer à 20 % l'incertitude sur la mesure des facteurs d'amortissements (cf. Figure 4.5).

4.4.2 Effet de la température sur k_{coll} et $f(\omega)$

Pour trois gaz différents ((a) He, (b) N₂ et (c) H₂O), nous avons élargi le champ d'exploration à des températures variant de 35 à 300 K pour trois ou quatre débits d'injection différents (cf. Figure 4.6). N'oublions pas que ce qui nous intéresse *in fine*, c'est de pouvoir quantifier la densité de gaz dans le piège à n'importe quelle température. Aussi pour chaque gaz, nous avons pu tracer la courbe $1/\tau = f(T_{\text{piège}})$ à différentes conditions d'injection, comme le montre la figure 4.6. Les pressions P_{bout} correspondant aux débits étudiés sont données à titre indicatif à 300 K.

Dans le cas de l'hélium qui ne se condense pas sur les parois, la pente croissante vers les basses températures doit être liée à la variation de la densité et donc au rapport P/T aux différentes températures. Étant données les valeurs du coefficient d'amortissement $1/\tau$, il apparaît que l'augmentation de la densité est plus faible que celle donnée par la diminution de T .

Contrairement à l'hélium, les courbes de l'eau et du diazote adoptent un comportement à peu près identique: une décroissance du facteur d'amortissement des ions en fonction de la température du piège. D'un premier abord, ceci peut s'expliquer par la condensation du gaz sur les écrans cryogéniques. En effet, pour une même condition d'injection, la quantité de gaz collé sur les parois froides augmente au fur et à mesure que la température diminue, limitant ainsi le nombre de collisions avec les ions et par conséquent l'amortissement du signal qui en découle.

4.5 Interprétation des résultats

4.5.1 Comparaison des résultats expérimentaux avec le modèle des sphères dures

Dans le tableau 4.2, nous avons comparé les constantes mesurées avec celles calculées avec le modèle des sphères dures. Dans la majorité des cas, les résultats sont cohérents avec le modèle proposé. Dans le cas de l'eau et du méthane, l'écart observé entre la théorie et l'expérience pourrait s'expliquer par leur moment dipolaire permanent. Quant au xénon, sa masse élevée et sa grande polarisabilité sont sûrement à l'origine de cette faible valeur. Nous ne pouvons toutefois pas conclure sur ce cas, n'ayant pas étudié d'autres gaz possédant les mêmes caractéristiques. La marge d'erreur obtenue sur les autres gaz peut s'expliquer d'une part par une incertitude sur la mesure expérimentale du k_{coll} mais également par une mauvaise estimation théorique du rayon de giration (§ 2.3.3.3) et du rayon caractéristique r_0 (cf. § 4.2.2 et Annexe C).

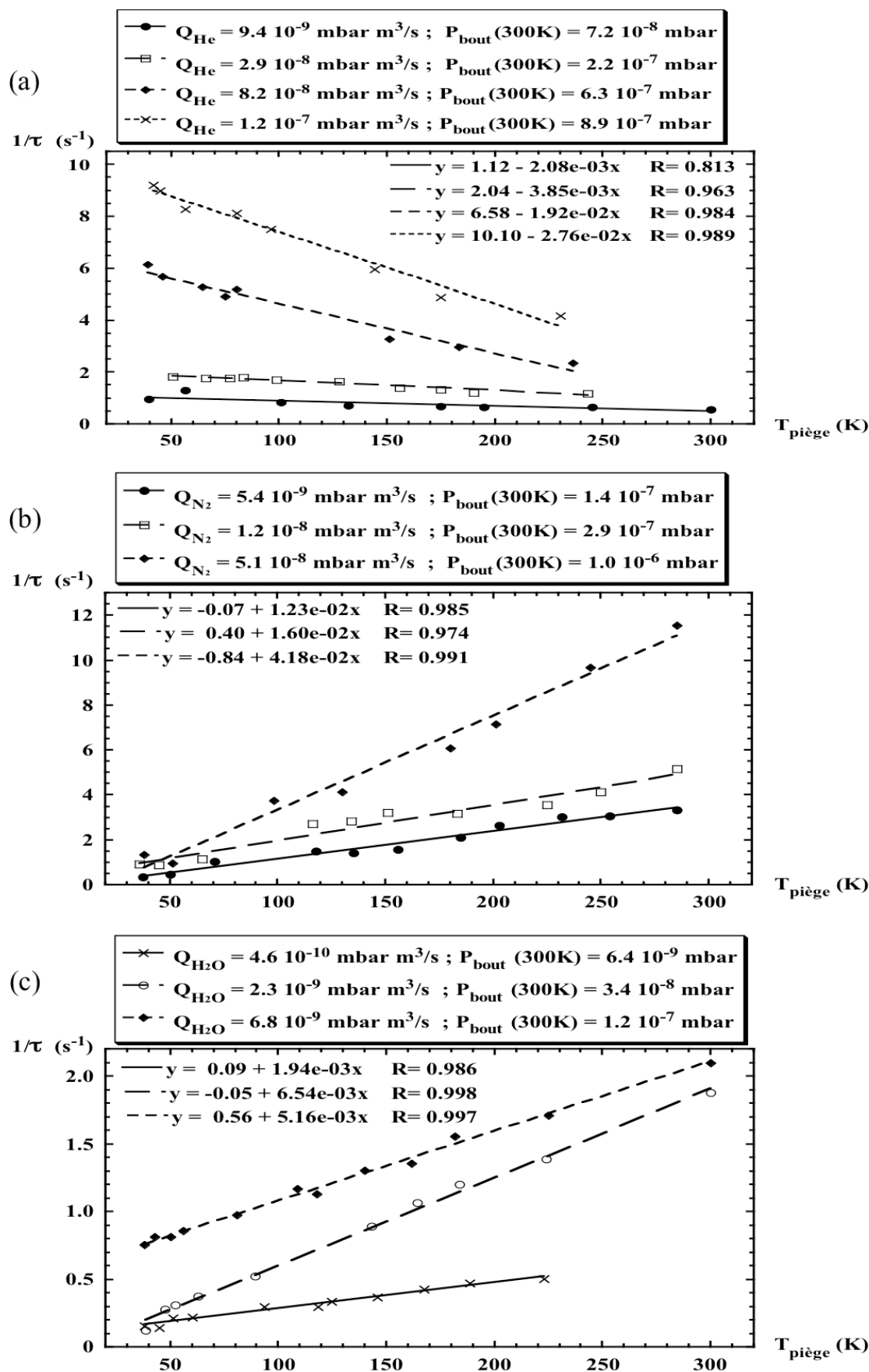


Figure 4.6: Influence de la température sur le facteur d'amortissement pour (a) He (b) N_2 (c) H_2O à différentes conditions d'injection.

Chapitre IV: Une nouvelle méthode de calibration de la densité basée sur l'amortissement du mouvement cyclotronique

Gaz	$f(\omega)$ (s ⁻¹)	k_{coll} (cm ³ /s)	ηk_{HS} (cm ³ /s)	$k_{\text{coll}}/\eta k_{\text{HS}}$
He	0.30	$1.1 \cdot 10^{-10}$	$7.5 \cdot 10^{-11}$	1.5
Ar	0.44	$9.0 \cdot 10^{-10}$	$6.7 \cdot 10^{-10}$	1.3
Xe	0.30	$4.1 \cdot 10^{-10}$	$3.5 \cdot 10^{-9}$	0.1
N ₂	0.67	$4.1 \cdot 10^{-10}$	$5.7 \cdot 10^{-10}$	0.7
O ₂	0.69	$6.5 \cdot 10^{-10}$	$6.6 \cdot 10^{-10}$	1.0
CH ₄	0.20	$8.9 \cdot 10^{-10}$	$5.3 \cdot 10^{-10}$	1.7
H ₂ O	0.62	$15.1 \cdot 10^{-10}$	$5.6 \cdot 10^{-10}$	2.7

Table 4.2: Comparaison des valeurs extraites à 300 K pour la constante de vitesse k_{coll} avec le modèle théorique des sphères dures (cf. pour exemple, Figure 4.4).

4.5.2 Utilisation du facteur $1/\tau$ pour mesurer la densité

Nous avons montré que le facteur d'amortissement du mouvement cyclotronique des ions en présence de gaz peut s'écrire sous la forme:

$$\frac{1}{\tau(Q, T_{\text{piège}})} = k_{\text{coll}} n_{\text{piège}} + f(\omega) \quad (4.5)$$

où Q est le flux de gaz, $T_{\text{piège}}$ est la température du piège, k_{coll} est le taux de collisions ion/neutre qui a été extrait des données expérimentales avec un ajustement selon le modèle des sphères dures, $n_{\text{piège}}$ la densité de gaz neutre dans le piège et $f(\omega)$ un facteur d'amortissement lié à la perte de cohérence (déphasage) du nuage d'ions.

Pour compléter le paragraphe précédent, nous avons voulu, comme le montre la figure 4.7, tester dans le cas unique de l'hélium (pas de problème de condensation à basses températures) l'influence de la température sur k_{coll} et $f(\omega)$. Nous avons obtenu une valeur de $4.4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ à 35 K par rapport à $1.1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ à 300 K. Cependant, cette différence pourrait être due à notre difficulté à quantifier la densité de gaz dans le piège à froid. Dans la figure 4.7 est utilisée $n_{\text{piège}} = P_{\text{bout}}/kT_{\text{piège}}$. Supposer que $n_{\text{piège}}$ représente bien la valeur de la densité de gaz neutre dans le piège revient à supposer que P_{bout} donne la valeur de $P_{\text{piège}}$ et que le gaz est thermalisé avec les parois du piège. Le facteur 2.5 entre les mesures de k_{coll} peut s'expliquer si le gaz est thermalisé à la température de 87.5 K ce qui correspond à la température de l'écran cryogénique externe le plus proche du piège ce qui semble tout à fait cohérent. L'hypothèse faite que la valeur de k_{coll} est indépendante de la température est donc raisonnable. Ceci est en partie justifié si l'on considère que l'ion entre en collision à grande vitesse (typiquement 20 km/s pour $\text{C}_{24}\text{H}_{12}^+$ au maximum du signal) lors du cycle d'excitation/détection et que cette vitesse domine largement la vitesse thermique du neutre.

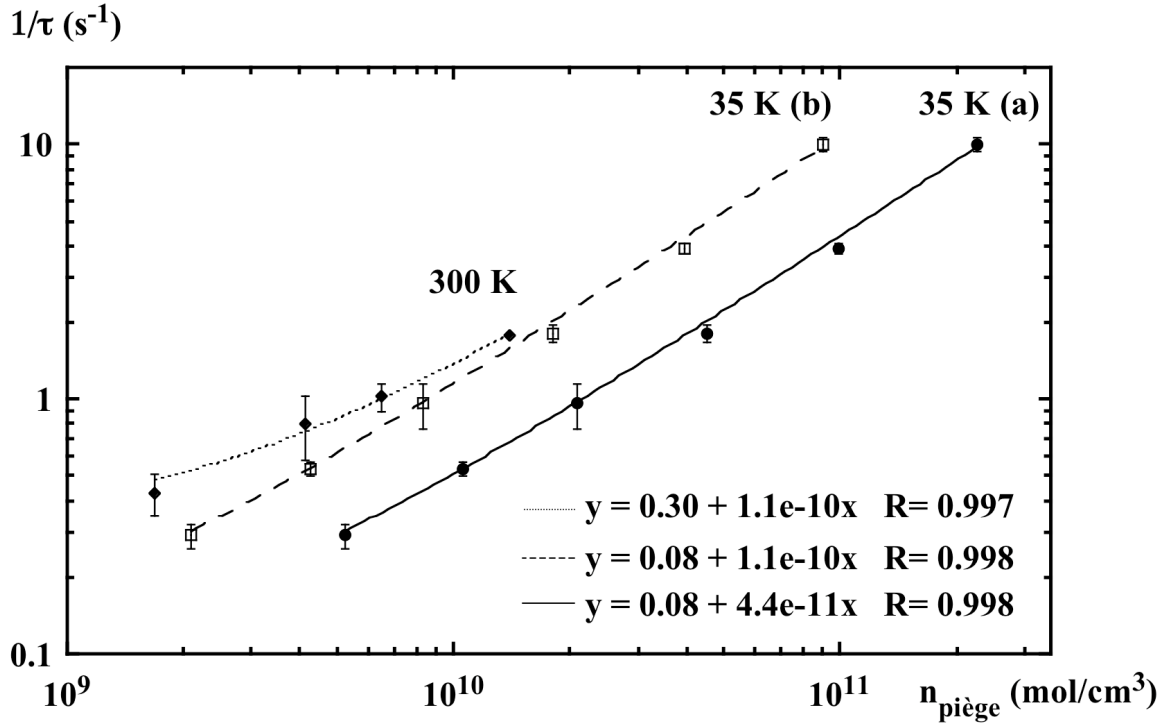


Figure 4.7: Influence de la température sur k_{coll} et $f(\omega)$ dans le cas de He, avec en abscisse $n_{\text{piège}}$ défini par $n_{\text{piège}} = n_{\text{bout}}$ à 300 K et $n_{\text{piège}} = P_{\text{piège}}/kT_{\text{piège}} = (P_{\text{bout}}/2.5)/kT_{\text{piège}}$ à 35 K.

Nous discutons ici le facteur de déphasage $f(\omega)$ qui semble dépendre non seulement de la quantité d'ions (cf. Figure 4.5) mais également de la température (Figure 4.7). Afin d'éviter de rajouter une erreur supplémentaire par une mauvaise estimation de ce facteur, nous utiliserons donc par la suite un système différentiel impliquant deux flux de gaz différents, ce qui permet d'éliminer $f(\omega)$ en supposant que $n_{\text{piège}}$ correspond au flux Q_1 , alors que pour le flux Q_2 , on a:

$$\begin{cases} \frac{1}{\tau_1} = f(\omega) + k_{\text{coll}} n_{\text{piège}} \\ \frac{1}{\tau_2} = f(\omega) + k_{\text{coll}} \left(n_{\text{piège}} \frac{Q_2}{Q_1} \right) \end{cases} \quad (4.6)$$

Ce qui nous donne,

$$n_{\text{piège}} = \frac{Q_1}{k_{\text{coll}} (Q_2 - Q_1)} \left(\frac{1}{\tau_2} - \frac{1}{\tau_1} \right) \quad (4.7)$$

Cependant, pour que cette méthode soit applicable, il faut que la densité de gaz soit proportionnelle au flux de gaz injecté ce qui est le cas lorsqu'il n'y a pas de condensation sur les écrans ce que nous supposons pour tous les gaz à 300 K. À 35 K, nous avons pris

Chapitre IV: Une nouvelle méthode de calibration de la densité basée sur l'amortissement du mouvement cyclotronique

$f(\omega) = 0.1$ pour tous les gaz, valeur obtenue dans le cas de l'hélium (cf. Figure 4.7). Les résultats obtenus sont regroupés dans la table 4.4 pour l'hélium, l'azote et l'eau à 300 et 35 K.

Gaz	Flux (mbar m ³ /s)	$1/\tau_{300K}$	n_{300K}	$1/\tau_{35K}$	n_{35K}	n_{35K}/n_{300K}
He	$9.4 \cdot 10^{-9}$	0.90	$1.3 \cdot 10^9$	0.64	$4.9 \cdot 10^9$	3.77
	$2.9 \cdot 10^{-8}$	1.21	$4.2 \cdot 10^9$	1.96	$1.69 \cdot 10^{10}$	4.02
	$8.2 \cdot 10^{-8}$	2.06	$11.9 \cdot 10^9$	5.45	$4.86 \cdot 10^{10}$	4.08
	$1.2 \cdot 10^{-7}$	2.60	$17.4 \cdot 10^9$	7.79	$6.99 \cdot 10^{10}$	4.02
N ₂	$5.4 \cdot 10^{-9}$	2.04	$2.9 \cdot 10^9$	0.34	$6.0 \cdot 10^8$	0.21
	$1.2 \cdot 10^{-8}$	3.51	$6.5 \cdot 10^9$	0.97	$2.1 \cdot 10^8$	0.32
	$5.1 \cdot 10^{-8}$	10.46	$27.6 \cdot 10^9$	1.32	$3.0 \cdot 10^9$	0.11
H ₂ O	$4.6 \cdot 10^{-10}$	-	-	0.25	$1.5 \cdot 10^8$	-
	$2.3 \cdot 10^{-9}$	1.05	$2.0 \cdot 10^8$	0.66	$5.6 \cdot 10^8$	2.8
	$6.8 \cdot 10^{-9}$	1.65	$5.9 \cdot 10^9$	0.83	$7.3 \cdot 10^8$	1.2

Table 4.3: Détermination de la densité de gaz dans le piège en utilisant la mesure du taux d'amortissement soit par méthode différentielle à 300 K soit en utilisant la relation $1/\tau = 0.1 + k_{coll,gaz} n_{35K}$ à 35 K.

Afin de comparer les mesures de densités obtenues par la méthode d'amortissement avec celle de la méthode standard des pressions, nous avons parallèlement calculé le rapport des densités à 35 et 300 K en utilisant à la fois les calibrations effectuées au chapitre 3 et la loi des gaz parfaits selon l'équation suivante:

$$\frac{n_{35K}}{n_{300K}} = \frac{P_{bout}^{35K}}{P_{bout}^{300K}} \frac{T_{gaz}(quand T_{piège} = 300K)}{T_{gaz}(quand T_{piège} = 35K)} \quad (4.8)$$

Pour cette méthode, il a été précédemment écrit que l'obstacle majeur est la méconnaissance des taux de collage en fonction de la température. Nous avons néanmoins accès aux rapports des pressions P_{bout} aux deux températures extrêmes (300 et 35 K) grâce à la Figure 3.18. De plus, nous supposons que le gaz se thermalise avec l'écran externe ce qui a été déduit du cas de l'hélium (Cas (1) dans la table 4.4).

Gaz	$P_{bout}^{35K} / P_{bout}^{300K}$	$n_{35K} / n_{300K}^{(1)}$	$n_{35K} / n_{300K}^{(2)}$	(2)/(1)
He	0.915	3.12	3.97	1.3
N ₂	0.050	0.17	0.32/0.11	1.9/0.6
H ₂ O	0.028	0.10	2.8/1.2	28/12

Table 4.4: Calcul du rapport de densité du gaz à 35 et 300 K en utilisant (1) la méthode classique de mesure de pression et (2) notre nouvelle méthode exploitant l'amortissement du mouvement des ions. À noter que la mesure de pression a été effectuée sans baffle (cf. Chapitre 3, § 3.16).

Dans le cas de l'hélium, il y a un facteur 1.3 de différence entre les rapports de densité obtenus par les méthodes (1) et (2) ce qui est raisonnable. Alors que dans le cas de H_2O , la situation est critique en raison du collage sur les parois ce qui valide l'utilisation de la méthode pour des gaz condensables.

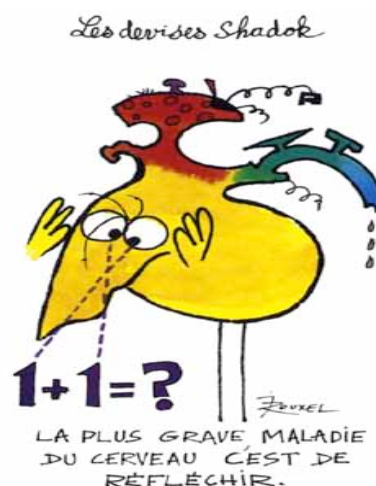
Finalement, on voit que seule la méthode (2) permet d'être sensible aux variations de flux d'injection.

4.6 Synthèse des résultats

Après avoir décrit aussi précisément que possible les phénomènes responsables de la perte de signal d'ions au cours du temps, nous nous sommes intéressés tout particulièrement au mécanisme de relaxation collisionnelle en présence de gaz. Nous avons développé une méthode de calibration de la densité en gaz en reliant cette dernière à la valeur du coefficient d'amortissement du signal. Nous avons montré que les résultats obtenus sont cohérents avec les résultats obtenus par une approche plus classique de mesure de pression (cf. Chapitre 3). Cependant, cette dernière approche est très lourde car elle implique des campagnes de calibration longues et sans champ magnétique (donc en dehors des mesures sur les ions). D'autre part, à froid, le traitement de la condensation sur les écrans est subtil et doit être traité au cas par cas. La nouvelle méthode de mise au point a l'avantage de pouvoir être insérée dans notre séquence expérimentale et de permettre de quantifier la densité quelles que soient les conditions utilisées (température, flux gazeux...). Ceci constitue clairement une avancée pour la calibration des réactions ion/molécule comme nous allons le valider dans le chapitre suivant.

Chapitre V

Étude de la réactivité du coronène et de ses dérivés déshydrogénés avec H₂O



Sommaire

5.1 PROCEDURE EXPERIMENTALE	112
5.1.1 Expériences de photodissociation: espèces $C_{24}H_n^+$ ($n = [0;12]$)	112
5.1.2 Première expérience de réactivité avec H ₂ O dans PIRENEA.....	114
5.1.3 Analyse des résultats.....	115
5.2 PRESENTATION DES CINETIQUES DE REACTION.....	117
5.2.1 Cinétique à 300 K	117
5.2.2 Cinétique à 35 K	118
5.2.3 Effet de la température sur la réactivité.....	119
5.2.4 Incertitudes sur la mesure	120
5.3 INTERPRETATION DES RESULTATS	121
5.3.1 La théorie du complexe activé.....	121
5.3.2 Modélisation du chemin réactionnel par les calculs théoriques.....	122
5.3.2.1 Surfaces de potentiels théoriques	122
5.3.2.2 L'énergie relative de collisions	123
5.4 BILAN: PROCEDURE POUR L'ETUDE DES REACTIONS ION/MOLECULE DANS PIRENEA	124

Ce chapitre met en application la méthode de calibration de la densité basée sur les amortissements transitoires afin de déterminer le taux de réaction en phase gazeuse des dérivés déshydrogénés du coronène avec l'eau en fonction de la température. Les études sur l'eau présentent un double intérêt: d'une part, c'est une molécule abondante dans les milieux astrophysiques, d'autre part, l'eau est un des constituants majoritaires de la pression résiduelle dans un dispositif expérimental sous vide comme un spectromètre de masse. Il peut donc y avoir compétition entre les réactions étudiées et des réactions parasites avec l'eau, surtout sur des temps longs comme ceux utilisés à basses pressions dans les dispositifs ICR. Enfin, l'eau est particulièrement difficile à manipuler dans notre dispositif en raison des problèmes de condensation sur les écrans froids. La réaction de $C_{24}H_{11}^+$ avec l'eau présentée dans ce chapitre est donc en quelque sorte notre système de référence. Le schéma réactionnel correspondant est relativement simple, puisque seules des réactions d'association radiative ont été observées. Des calculs de chimie quantique permettant de connaître la thermodynamique de la réaction viendront compléter cette étude expérimentale.

5.1 Procédure expérimentale

Dans cette partie, nous décrivons la démarche scientifique que nous avons adoptée pour quantifier l'influence de la température sur le taux de réaction du coronène et de ses dérivés déshydrogénés ($C_{24}H_n^+$ avec ($n = [1;12]$)) avec l'eau. Dans un premier temps, nous reviendrons succinctement sur la formation par photodissociation des espèces étudiées, processus étudiés en détail dans Joblin et al. (2007).

5.1.1 Expériences de photodissociation: espèces $C_{24}H_n^+$ ($n = [0;12]$)

La technique de piège à ions de type cellule ICR est particulièrement adaptée pour l'étude de la photodissociation d'ions en phase gazeuse (Dunbar, 2000). Les conditions d'ultravide atteintes ($\sim 10^{-10}$ mbar dans PIRENEA en présence de pompage cryogénique) permettent de considérer que les collisions entre les ions piégés et le gaz neutre résiduel sont suffisamment rares pour ne pas perturber le phénomène observé. Chaque ion peut donc être considéré comme un système isolé. Dans le cas d'un cation PAH^+ , l'énergie du photon UV-visible absorbé est ensuite répartie sur l'ensemble des modes de vibration par redistribution intramoléculaire vibrationnelle. La principale voie de relaxation accessible au cation ainsi chauffé et isolé est alors l'émission infrarouge, même si celle-ci implique des durées assez longues. Une partie de l'énergie pourrait également être émise par fluorescence électronique, dite de Poincaré (Léger et al., 1988). Enfin si l'énergie interne est suffisante, le cation peut aussi perdre une partie de son énergie interne par fragmentation. Dans une cellule ICR, il est possible d'observer les ions sur des temps longs et donc de sonder les voies de photodissociation à ras le seuil - c'est-à-dire lorsque la dissociation est en compétition avec les processus de relaxation radiatifs, en particulier l'émission IR - par chauffage sous irradiation continue avec des photons du domaine

proche UV-visible d'une lampe à arc Xénon (technique présentée par Boissel et al. en 1997). Ekern et al. (1998) ont étudié la stabilité de plusieurs cations PAH^+ sous l'irradiation d'une lampe à arc Xénon. Dans le cas de $\text{C}_{24}\text{H}_{12}^+$, les auteurs ont montré que le cation perd tous ces atomes d'hydrogène pour former l'agrégat carboné C_{24}^+ .

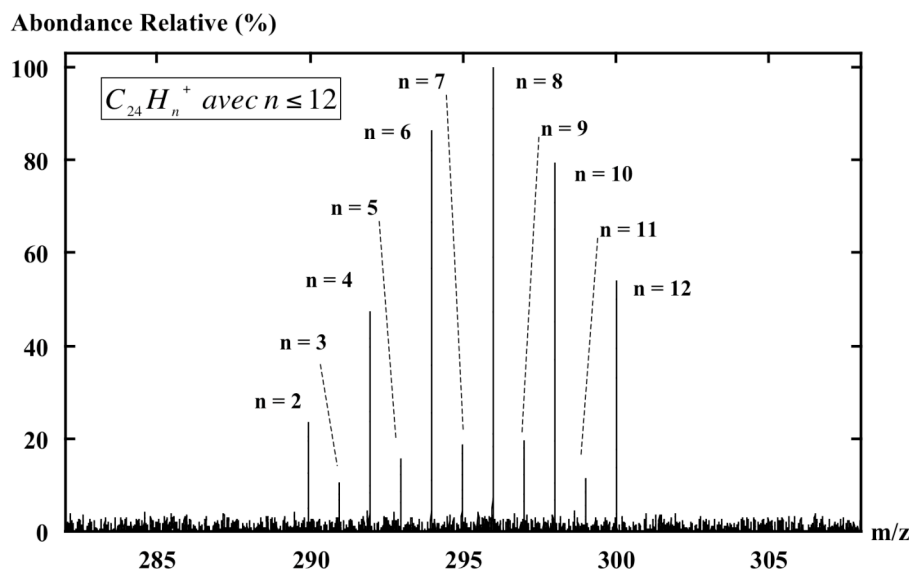


Figure 5.1: Spectre typique de photodissociation de $^{12}\text{C}_{24}\text{H}_{12}^+$ ($m/z = 300.094$) sous irradiation continue de la lampe à arc Xe ($t_{\text{irr}} = 4$ s).

Joblin et al. (2007) ont étudié le détail de la cascade de photodissociation du coronène et de ses dérivés déshydrogénés $\text{C}_{24}\text{H}_n^+$ ($n = [0;12]$) en cherchant à quantifier les deux voies de dissociation possibles -H et $-\text{H}_2$.

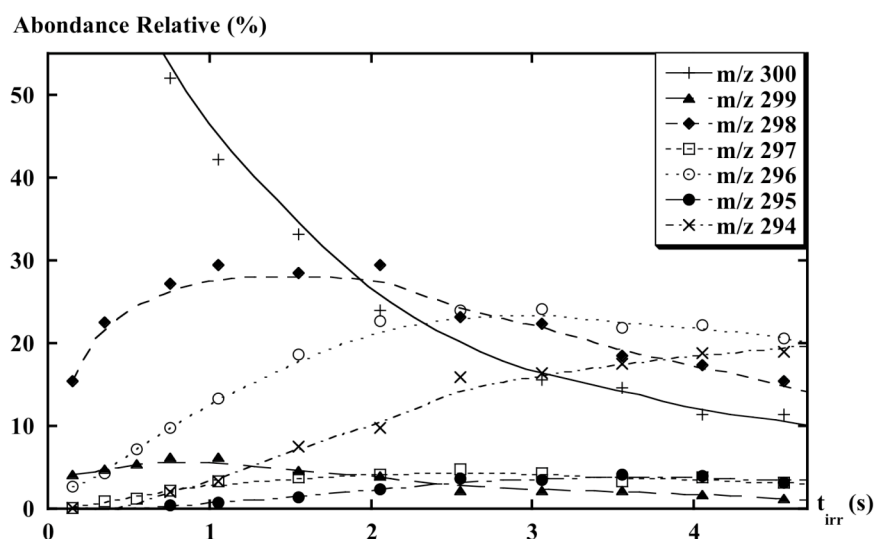


Figure 5.2: Exemple d'une cinétique de photodissociation des espèces $^{12}\text{C}_{24}\text{H}_n^+$ effectuée sous irradiation continue de la lampe à arc Xe dans PIRENEA.

D'après les figures 5.1 et 5.2, la photodissociation du coronène est dominée par les espèces paires $C_{24}H_{2p}^+$. Ceci est dû au fait que les espèces impaires sont rapidement photodissociées sous l'irradiation continue de la lampe Xe (Joblin et al., 2007). Or, par la suite, nous nous intéresserons plus particulièrement à la réactivité de l'ion de masse impaire $C_{24}H_{11}^+$, qui non seulement se dissocie plus vite mais a également la propriété d'être beaucoup plus réactif.

5.1.2 Première expérience de réactivité avec H₂O dans PIRENEA

Nous n'avons pas réussi à observer la réaction du coronène $C_{24}H_{12}^+$ avec H₂O ce qui valide *a posteriori* l'utilisation de cet ion pour mesurer la densité de H₂O dans le piège (cf. Chapitre IV). Une expérience de réactivité avec les dérivés déshydrogénés $C_{24}H_n^+$ (avec $n = [1;11]$) avec H₂O a été réalisée dans PIRENEA (Figure 5.3).

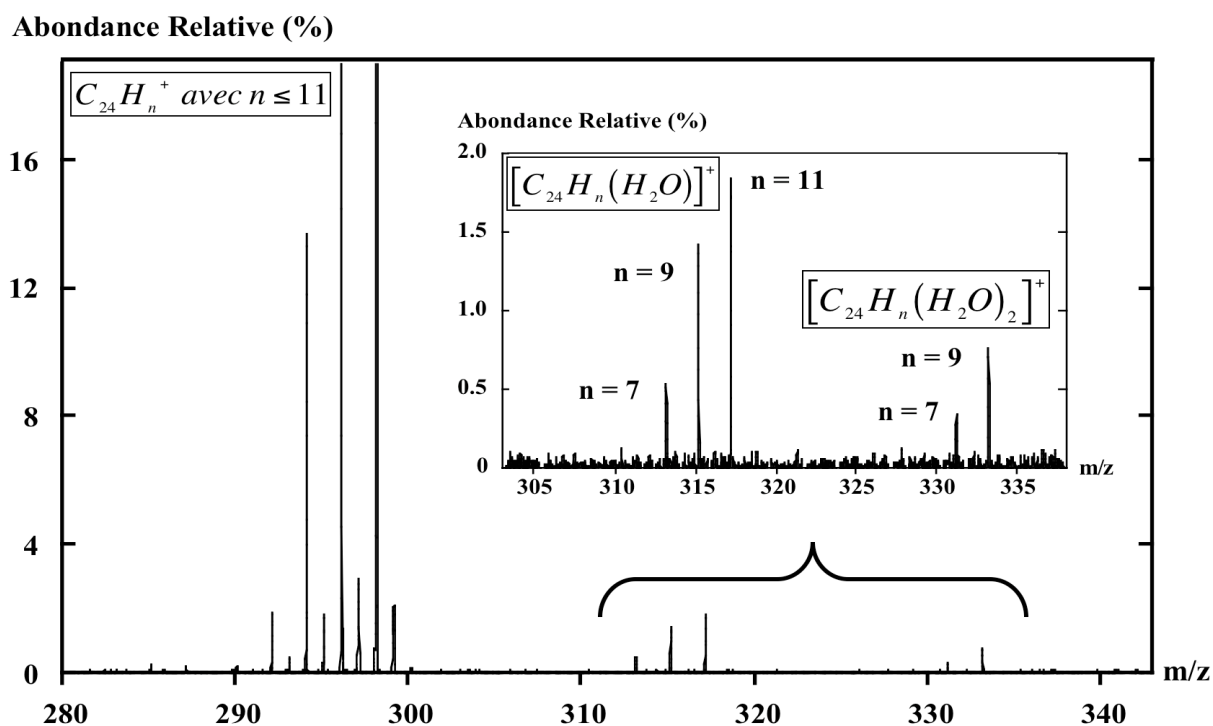
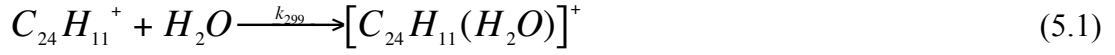


Figure 5.3: Réactivité des dérivés déshydrogénés du coronène à 35 K avec H₂O ($t_{irr} = 6$ s et $P_{bout} = 3 \cdot 10^{-8}$ mbar).

Notre première constatation est que seuls les complexes $[C_{24}H_{2p+1}(H_2O)]^+$ avec $p \leq 5$ sont formés ce qui peut s'expliquer par le fait que les dérivés déshydrogénés avec H impair bien que moins abondants sont plus réactifs. Nous rediscuterons ce point à la lumière des calculs théoriques exposés au paragraphe 5.3. De plus, nous remarquons la présence de complexes avec deux molécules d'eau pour $p \leq 4$ ce qui pourrait présager que chaque perte d'hydrogène soit comblée par une molécule d'eau. Par la suite, nous nous sommes focalisés sur l'étude de la réactivité de l'ion $C_{24}H_{11}^+$ ($m/z = 299$).

5.1.3 Analyse des résultats

La séquence réactionnelle ayant déjà été présentée au Chapitre 2 (§ 2.4.2), nous expliquons dans cette partie comment mesurer le taux de réaction correspondant au bilan réactionnel (5.1) à partir des spectres expérimentaux à une pression et une température de travail données:



❖ Relaxation collisionnelle

Dans un premier temps, il faut optimiser la formation (et sélection) de l'espèce étudiée $C_{24}H_{11}^{+}$ ce qui peut se faire grâce aux études de cinétique de photodissociation précédemment discutées (cf. Figure 5.2). Les ions sont fabriqués avec une distribution en énergie interne qui peut modifier la réactivité (ouverture de nouvelles voies de réaction, modification des vitesses de réaction...). Il est donc important de relaxer cette énergie interne. Ceci peut se faire par émission IR (de l'ordre de la seconde ou plus) ou par thermalisation par collisions avec un gaz tampon (Williams et al., 1990). Dans notre cas, nous avons injecté pendant 2 s environ 10^{-7} mbar d'hélium par la voie gaz tampon.

❖ Cinétique de réaction

Une fois que l'espèce de rapport $m/z = 299$ est sélectionnée et que tout l'hélium est pompé (délai de 20 s), des vapeurs d' H_2O sont injectées par palier de pression (comme expliqué au Chapitre 3) à différents temps d'injection de gaz t_{gaz} (Figure 5.4). La cinétique de la réaction (5.1) peut alors être décrite par le taux de réaction k_{299} exprimé en cm^3s^{-1} :

$$\begin{cases} \frac{d[C_{24}H_{11}^{+}]}{dt} = -k_{299}[C_{24}H_{11}^{+}][H_2O] \\ \frac{d[[C_{24}H_{11}(H_2O)]^{+}]}{dt} = k_{299}[C_{24}H_{11}^{+}][H_2O] \end{cases} \quad (5.2)$$

où par exemple, $[C_{24}H_{11}^{+}]$ est la concentration (ou l'abondance relative) du cation $C_{24}H_{11}^{+}$.

La solution de l'équation précédente est la suivante:

$$[C_{24}H_{11}^{+}]_t = [C_{24}H_{11}^{+}]_{t=0} e^{-k_{299}n_{H_2O}t_{\text{gaz}}} \quad (5.3)$$

La conservation de la matière nous donne en plus:

$$[C_{24}H_{11}^{+}]_{t=0} = [C_{24}H_{11}^{+}]_t + [[C_{24}H_{11}(H_2O)]^{+}]_t \quad (5.4)$$

Il est alors possible de suivre l'évolution du rapport des quantités produit/nombre total d'ions en fonction de la durée du palier de pression dans l'enceinte (cf. Figure 5.4).

Intensité

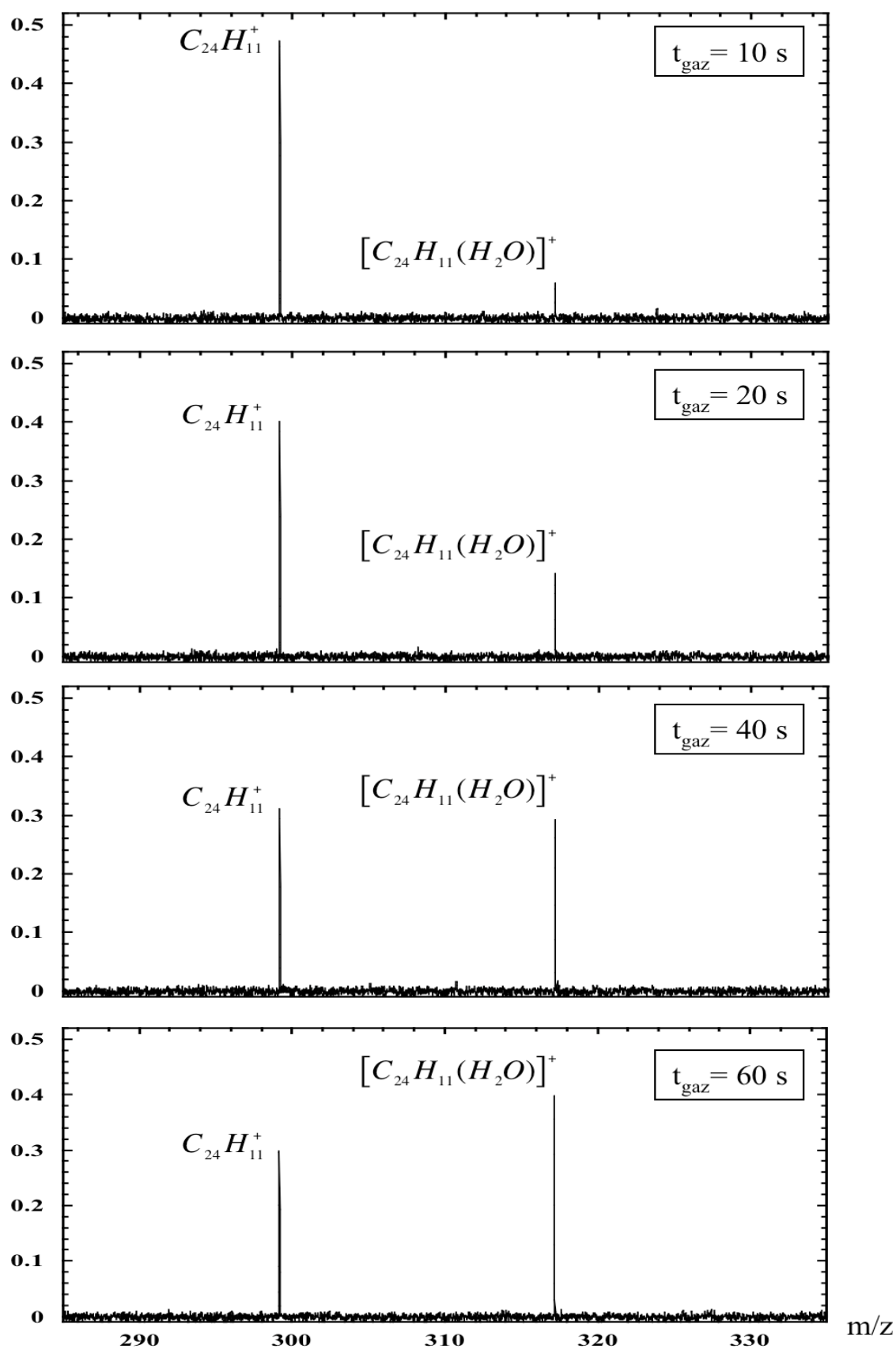


Figure 5.4: Spectres typiques de réactivité de $C_{24}H_{11}^+$ avec H_2O ($Q = 10^{-6}$ mbar $m^3 s^{-1}$) à 35 K en fonction du temps de réaction.

❖ Calibration de la densité de molécules dans le piège

Afin de déterminer le taux de réaction k_{299} de $C_{24}H_{11}^+$ avec H_2O , il reste à normaliser la cinétique de réaction par rapport à la densité de gaz présente dans la cellule au moment de la réaction. Pour cela, pour une pression et une température données, nous devons en parallèle des points cinétiques, faire les points d'amortissements τ correspondants d'après la procédure décrite au Chapitre 4 (§ 4.3 et 4.6) et déduire $n_{\text{piège}}$ de la relation $1/\tau = f(\omega) + 15.1 \cdot 10^{-10} n_{\text{piège}}$. Étant donné que nous n'avons pas fait d'études systématiques de la variation de $f(\omega)$ avec la température, nous avons supposé que $f(\omega) = 0.62$ (déterminé à 300 K) à toutes les températures (cf. Table 4.2).

❖ Descente en température

Pour les deux températures extrêmes (300 et 35 K), nous pouvons procéder de la sorte et faire une cinétique complète. Pour cela, il suffit de tracer la courbe suivante:

$$\frac{[C_{24}H_{11}^+]_t}{[C_{24}H_{11}^+]_{t=0}} = f(t_{\text{gaz}})$$
 et d'en déduire k_{299} après mesure de n_{H_2O} par la méthode des amortissements.

Par contre pour les températures intermédiaires, nous ne disposons pas de palier de température assez long pour pratiquer une cinétique rigoureuse. En effet, dans le meilleur des cas, il faut compter ~ 1 h pour prendre une courbe cinétique comme celles présentées aux Figures 5.5 et 5.6 et faire les points d'amortissements correspondants. Ce délai correspond à une perte de chaleur de ~ 25 K sur le piège (cf. Figure 3.20) ce qui pourrait entraîner des erreurs significatives sur la mesure du taux de réactivité. Aussi, à une température donnée, nous prendrons deux à trois points pour un temps d'injection de gaz fixé arbitrairement à 20 s (soit 20 minutes d'acquisition correspondant à une perte de température de 8 K) ce qui nous permettra d'estimer une barre d'erreur sur la moyenne des points acquis. Dans ce cas, nous calculons directement le facteur k_{299} d'après la relation (5.3) avec $t_{\text{gaz}} = 20$ s.

5.2 Présentation des cinétiques de réaction

Dans cette partie, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus aux différentes températures de travail. À noter toutefois que pour l'ensemble de ces mesures nous avons utilisé $f(\omega) = 0.62$ ce qui peut induire une erreur sur la calibration du taux de réaction.

5.2.1 Cinétique à 300 K

Sur la figure 5.5 sont reportées les courbes d'abondance relative de la réaction de $C_{24}H_{11}^+$ avec H_2O à température ambiante (300 K) en fonction du temps d'injection de gaz auquel nous retirons le temps nécessaire aux molécules d' H_2O pour arriver jusqu'à la

cellule ICR, appelé temps de montée au Chapitre 3 (§ 3.5.4.1). En suivant le protocole décrit précédemment, nous pouvons déduire de ce graphe, pour un facteur d'amortissement $1/\tau = 1.82 \text{ s}^{-1}$ (soit $n_{\text{piège}} = 7.9 \cdot 10^8 \text{ cm}^3$), la constante de vitesse de réaction à 300 K égale à $k_{299} (300 \text{ K}) = 1.6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

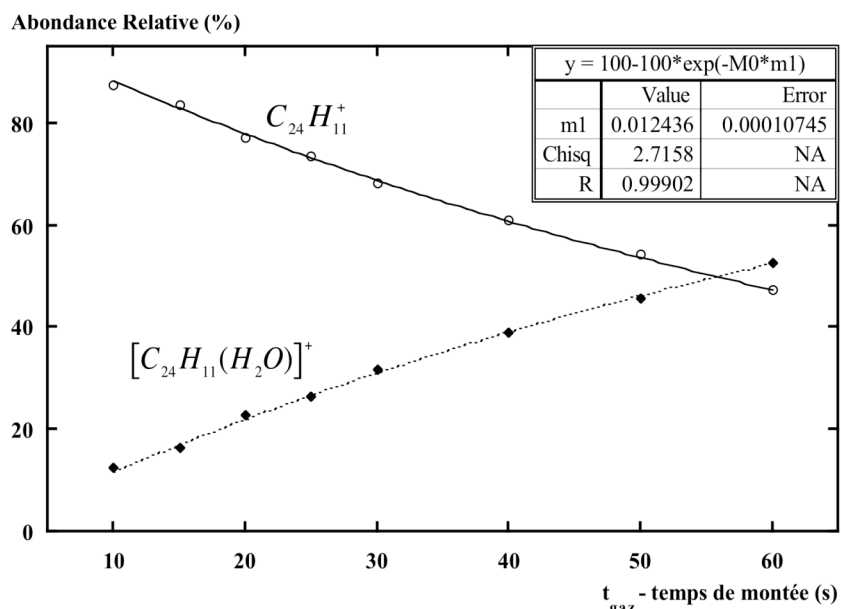


Figure 5.5: Évolution de la distribution des ions avec le temps d'injection de gaz à 300 K.

Ce taux de réaction est proche de celui mesuré par Keheyan (2001), qui comme nous utilise la méthode ICR: $k_{299} (300 \text{ K}) = 2.1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

5.2.2 Cinétique à 35 K

La figure 5.6 représente quant à elle l'évolution de la distribution des ions avec le temps d'injection de gaz à 35 K.

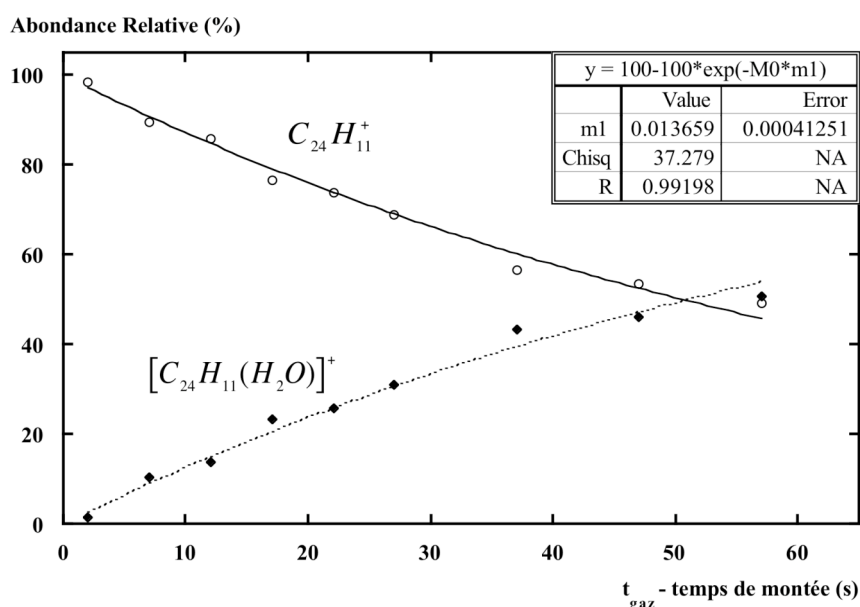


Figure 5.6: Évolution de la distribution des ions avec le temps d'injection de gaz à 35 K.

De même que précédemment, nous déduisons de la figure 5.6 la constante de vitesse de réaction à 35 K égale à $k_{299} (35 \text{ K}) = 1.1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (pour $1/\tau = 2.48 \text{ s}^{-1}$ soit $n_{\text{piège}} = 1.6 \cdot 10^9 \text{ cm}^3$). Cette valeur est très proche de celle trouvée à 300 K.

5.2.3 Effet de la température sur la réactivité

Les mesures effectuées à 300 K et 35 K suggèrent que la constante de réaction est indépendante de la température. Pour le confirmer, nous avons effectué quelques points de températures intermédiaires lors de la descente en froid des écrans cryogéniques. Comme le montre la figure 5.7, en gardant à peu près les mêmes proportions cinétiques c'est-à-dire 65% de $\text{C}_{24}\text{H}_{11}^+$ et 35% de $[\text{C}_{24}\text{H}_{11}(\text{H}_2\text{O})]^+$ pour un temps d'injection de 20 s, plus la température du milieu diminue, plus nous sommes contraints d'injecter des quantités d'eau importantes pour compenser les effets de condensation sur les parois froides.

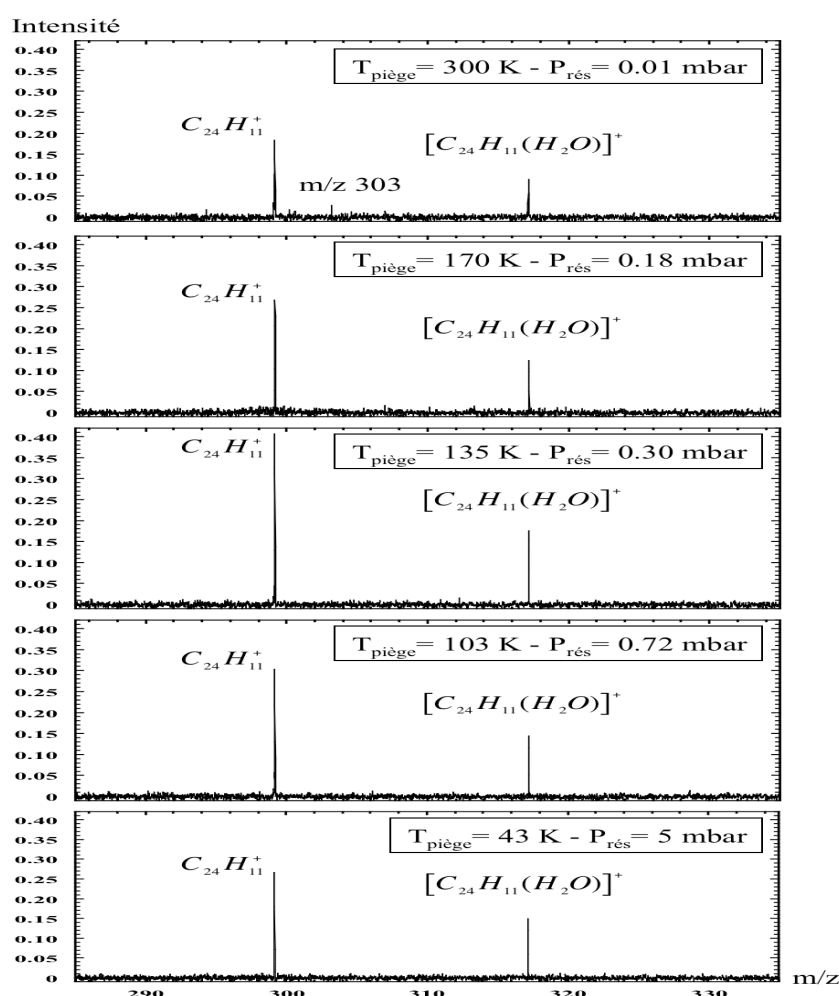


Figure 5.7: Influence de la température sur la pression d'injection d' H_2O pour une cinétique de réaction fixée. Le temps d'injection de gaz est de 20 s.

Dans certaines conditions expérimentales, l'expérience est polluée par un pic à 303 (cf. Figure 5.7 à 300 K) que nous savons être l'espèce $\text{C}_{23}\text{H}_{11}\text{O}^+$ produite par exemple lors de la réactivité de $\text{C}_{24}\text{H}_{11}^+$ avec O_2 (Joblin, 2004) ce qui s'explique par la présence d'air dans le tube d' H_2O chauffée ce qui est probablement lié à une mauvaise étanchéité du joint.

La figure 5.8 représente l'évolution du taux de réaction en fonction de la température du piège mesuré soit par une cinétique complète (◆ à 300 et 35 K) soit pour un temps donné d'injection pendant la descente en froid du cryogénérateur (□).

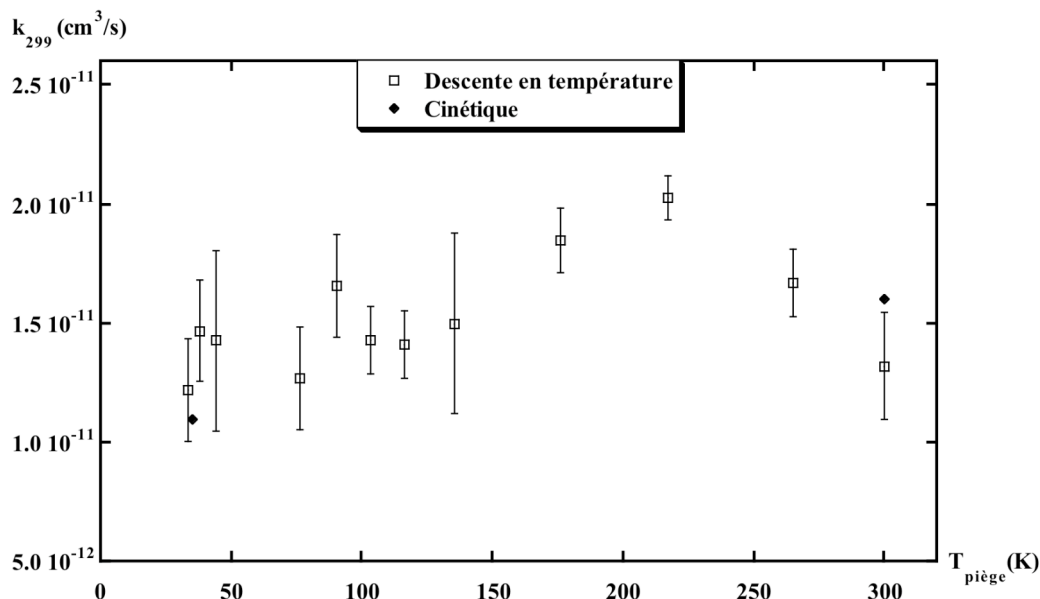
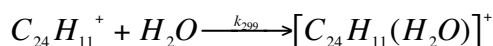


Figure 5.8: Influence de la température sur le taux de la réaction:



Les barres d'erreur représentent l'incertitude sur un ensemble de mesures. La Figure 5.8 suggère que la constante de réaction est indépendante de la température aux erreurs près et vaut $k_{299}(T) = 1.5 \pm 0.3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Ce comportement est conforme à la plupart des réactions ion/molécule qui ont été mesurées pour des petits systèmes (Smith & Rowe, 2000 ; Smith, 2006).

5.2.4 Incertitudes sur la mesure

À chaque température, plusieurs expériences identiques sont réalisées ce qui permet de déduire une statistique globale pour une température donnée. Les barres d'erreur ainsi obtenues dans ces expériences dépendent de la variation du facteur $f(\omega)$ lié aux caractéristiques du nuage (fluctuations de l'ablation laser (cf. Figure 4.5), injection de gaz collisionnel pour relaxer les ions,...), à la pression résiduelle et aux variations de température car même si le taux de réactivité est indépendant de la température, la densité est très sensible à la température en raison des problèmes de condensation. L'erreur faite sur $f(\omega)$ se répercute directement sur la valeur extraite pour $n_{\text{piège}}$. Par exemple, si $f(\omega) = 0.1$ au lieu de 0.62, on aurait un facteur de 1.5 en plus sur la densité et donc en moins sur la constante de réaction, soit $k_{299}(T) = 1.0 \pm 0.3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

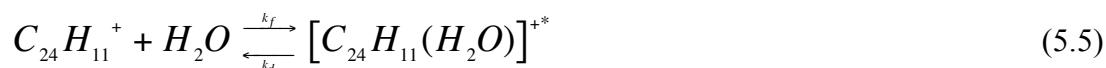
5.3 Interprétation des résultats

Dans cette partie, nous ferons préalablement un rappel très succinct des bases théoriques permettant de comprendre la réactivité bimoléculaire des ions en phase gazeuse. L'exposé portera essentiellement sur l'aspect cinétique des réactions ion/molécule de basse énergie (quelques électrons-volts et moins) (Su & Bowers, 1979). Ensuite, nous confronterons nos résultats expérimentaux aux principaux modèles théoriques ainsi qu'à une modélisation du schéma réactionnel par des calculs utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité.

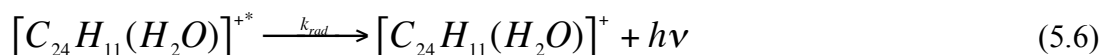
5.3.1 La théorie du complexe activé

À basse température, il peut se former un complexe de longue durée de vie si l'un des partenaires est une molécule polyatomique.

La première étape du processus est la formation du complexe dit activé:



Dans le milieu interstellaire comme dans PIRENEA, le complexe activé est isolé et ne peut se stabiliser que radiativement par émission d'un photon:



À l'équilibre, le taux de formation k_f du complexe est égal à son taux de destruction, soit par séparation des composants (k_d), soit par formation du complexe stable (k_{rad}). Le taux de formation du complexe étant:

$$\frac{d[C_{24}H_{11}(H_2O)]^+}{dt} = k_{299}[C_{24}H_{11}^+] \quad (5.7)$$

on a

$$k_{299} = \frac{k_f k_{rad}}{k_d + k_{rad}} \quad (5.8)$$

et comme souvent $k_d \gg k_{rad}$,

$$k_{299} \approx k_{rad} \frac{k_f}{k_d} \quad (5.9)$$

L'équilibre thermodynamique implique que, si $k_d \gg k_{rad}$,

$$k_f/k_d = \frac{Q([C_{24}H_{11}(H_2O)]^{+*})}{Q(H_2O)Q(C_{24}H_{11}^+)} \quad (5.10)$$

où Q est la fonction de partition par unité de volume. On trouvera comment calculer cette expression dans le cas général dans Herbst (1980) et Bates & Herbst (1988).

Dans PIRENEA, nous pourrions travailler avec un gaz collisionnel comme He (dans ce cas, k_{coll} remplace k_{rad}) pour déterminer le rôle limitant de k_{rad} dans la stabilisation du complexe. La stabilisation avec les collisions étant plus rapide, si k_{rad} est un facteur limitant, une augmentation de k_{299} devrait être observée en présence de He. La Figure 5.9 récapitule les différentes étapes de la théorie du complexe activé:

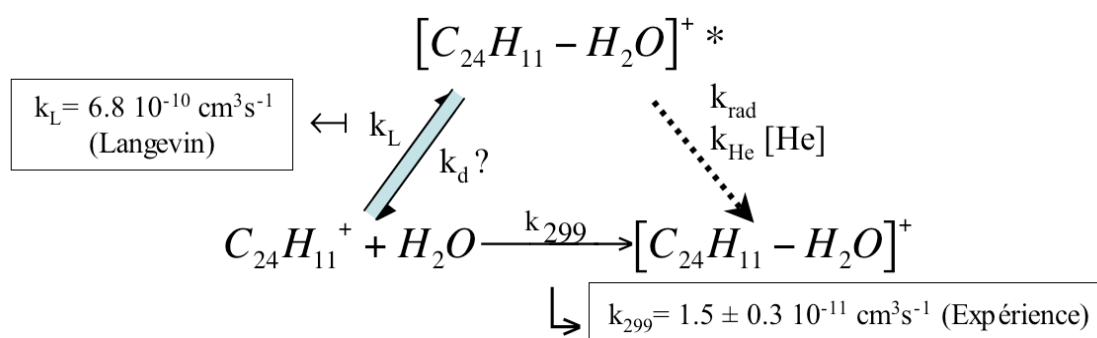


Figure 5.9: Théorie du complexe activé.

5.3.2 Modélisation du chemin réactionnel par les calculs théoriques

Afin d'interpréter les résultats expérimentaux, Aude Simon (CESR) a déterminé théoriquement le chemin réactionnel de la réaction de l'eau sur le cation pyrène déshydrogéné. En effet, une des difficultés pour ce genre d'étude est de choisir un système modèle suffisamment représentatif du système étudié: les calculs sur le coronène étant trop lourds, nous avons choisi un candidat de géométrie semblable, le pyrène, $C_{16}H_{10}$. Pour cela, nous avons utilisé une méthode de calcul basée sur le formalisme DFT (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité) qui permet d'accéder à la thermochimie des réactions et aux structures et énergies relatives des intermédiaires réactionnels. Les grandes lignes des principes de cette méthode sont données en Annexe D. Nous commenterons les surfaces de potentiels théoriques obtenues et enfin nous discuterons de l'énergie relative de collisions mise en jeu.

5.3.2.1 Surfaces de potentiels théoriques

Comme nous l'avons vu précédemment au paragraphe 5.1.2, les complexes $[C_{24}H_{2p}(H_2O)]^+$ ne sont pas observés contrairement aux complexes $[C_{24}H_{2p+1}(H_2O)]^+$, ceci peut s'expliquer par leurs différentes énergies de liaison. En effet, nous avons trouvé que l'énergie de liaison PAH^+-OH_2 dans le complexe $[C_{16}H_{10}(H_2O)]^+$ est de 0.28 eV, soit ~ 4 fois moins que pour $(PAH-H)^+-OH_2$. Dans ce dernier cas, Aude Simon a cherché à représenter les surfaces de potentiel (PES) les plus plausibles mais surtout les plus basses en énergie (cf. Figure 5.10). Deux états de spin ($2S+1 = 1$ et $2S+1 = 3$) sont à considérer:

l'état de spin triplet est le plus stable dans le cas du cation $C_{16}H_9^+$ seul et avec H_2O à l'infini, par contre dans le complexe moléculaire $[C_{16}H_9(H_2O)]^+$, c'est l'état de spin singulet qui est le plus stable. Ce chemin réactionnel implique donc un changement d'état de spin au cours de la réaction. Le profil calculé au croisement de ces deux surfaces se trouve en dessous de l'énergie des réactifs à l'infini, ce qui prouve l'inexistence d'une barrière énergétique importante lors de la réaction ion/molécule. Aussi quand on augmente la température, seule l'énergie des réactifs augmente, la barrière des réactifs reste toujours en dessous. De ce fait, ce résultat confirme parfaitement la non dépendance en température observée lors des expériences.

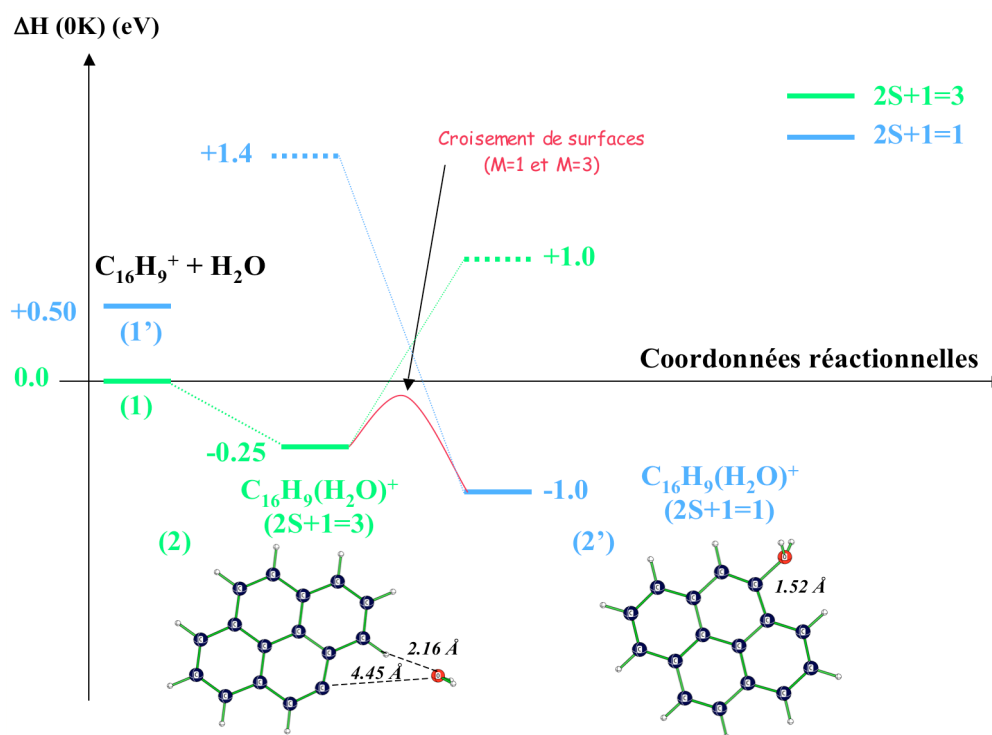


Figure 5.10: Surface de potentiels pour la réaction $C_{16}H_9^+ + H_2O \xrightarrow{k} [C_{16}H_9(H_2O)]^+$.

5.3.2.2 L'énergie relative de collisions

À 300 K, l'énergie interne d'un ion $C_{24}H_{12}^+$ a été estimée à 0.34 eV à partir de calculs de la densité d'états incluant les modes harmoniques (Joblin et al., 2002). Cette énergie est plus faible à basses températures, les ions se thermalisant par émission radiative avec les parois froides. De par leur mouvement complexe décrit au Chapitre 2 (cf. Figure 2.8), les ions ont également une certaine énergie cinétique. Nous pouvons considérer que cette énergie cinétique se thermalise avec le gaz. À 300 K, l'énergie cinétique des ions et de H_2O vaut donc respectivement 0.026 eV (§ 2.3.2) et 0.033 eV, alors qu'à 35 K, en supposant que les ions et le gaz se sont thermalisés avec l'écran cryogénique externe le plus proche du piège (soit à la température de 88 K), on obtient une énergie cinétique de l'ordre de $8 \cdot 10^{-3}$ eV pour les ions et 0.01 eV pour H_2O . L'énergie relative de collisions est 0.059 eV ce qui correspond à une vitesse relative de 816 m/s à 300 K alors qu'elle est seulement de 451 m/s à 35 K.

5.4 Bilan: procédure pour l'étude des réactions ion/molécule dans PIRENEA

Dans ce chapitre, nous avons traité la réactivité de $C_{24}H_{11}^+$ avec H_2O et montré que la constante de vitesse de la réaction mise en jeu égale à $k_{299}(T) = 1.5 \pm 0.3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ était indépendante de la température. Ce résultat est cohérent non seulement avec les calculs théoriques mais aussi avec la valeur trouvée par Keheyen (2001) dans une précédente étude à 300 K. Ceci nous permet de valider à posteriori notre approche de détermination de la densité de gaz par la méthode d'amortissement transitoire du mouvement cyclotronique des ions ainsi que le protocole expérimental suivant:

1. Commencer à travailler à température ambiante (300 K).
2. Pour une pression et fuite données, relever grâce aux calibrations du Chapitre 3 le flux de gaz Q et la pression P_{bout} correspondants.
3. Travailler au plus faible flux de gaz nécessaire pour observer de la réactivité. Se fixer par exemple 65 et 35% de proportions cinétiques respectivement pour le réactant et le produit de la réaction à 20 s d'injection de gaz.
4. Si elle n'a pas déjà été faite, faire une courbe d'amortissements en fonction de P_{bout} (ou n_{bout}) comme nous l'avons montré au Chapitre 4 pour obtenir la relation suivante, supposée indépendante de la température (au facteur $f(\omega)$ près):

$$\frac{1}{\tau} = f(\omega) + k_{\text{coll}} n_{\text{bout}} \quad (5.11)$$

5. Descente en froid: plus la température diminue, et plus nous devons injecter de gaz pour palier à la sévère condensation sur les parois froides (d'où le point 3).
6. La précision obtenue sur nos mesures dépend de notre capacité à quantifier le facteur $f(\omega)$. À la lumière des expériences effectuées, il serait important de mieux comprendre son évolution avec les paramètres expérimentaux (caractéristiques du nuage, pression résiduelle). Pour un gaz non condensable, la densité de celui-ci étant proportionnelle au flux injecté, nous pouvons procéder comme suit pour diminuer l'erreur sur la mesure. À chaque température, prendre les points de cinétique et les facteurs d'amortissement correspondants pour un flux Q_1 . Renouveler une série de mesures pour un flux Q_2 . En effet, le terme de déphasage $f(\omega)$ n'étant pas rigoureusement identique d'une série d'expériences à une autre, ces deux conditions de travail vont nous permettre d'appliquer la méthode des flux différentiels suivante:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\tau_1} = f(\omega) + k_{coll} n_{pi\grave{e}ge} \\ \frac{1}{\tau_2} = f(\omega) + k_{coll} n_{pi\grave{e}ge} \frac{Q_2}{Q_1} \end{array} \right. \quad (5.12)$$

Par soustraction de ces deux équations, nous déduisons, pour une température de travail et un flux de gaz donnés, la densité de gaz absolue dans le piège $n_{pi\grave{e}ge}$ et par conséquent le taux de la réaction k_{299} .

Nous pouvons d'ores et déjà appliquer cette technique aux autres dérivés déshydrogénés du coronène avec l'eau avant d'étendre ce procédé expérimental tout d'abord à d'autres gaz, puis à d'autres espèces ioniques comme les complexes de type $[Fe-PAH]^+$ dont l'étude est en cours sur PIRENEA.

Chapitre VI

Conclusion générale et perspectives



Sommaire

6.1 CONTEXTE DE RECHERCHE	127
6.2 RAPPELS DES OBJECTIFS DE LA THESE	128
6.3 RESUME DES PRINCIPAUX RESULTATS	129
6.4 PERSPECTIVES DE TRAVAIL	130

Arrivés au terme de ce mémoire, nous résumons les objectifs et les principaux résultats obtenus dans cette étude et donnons quelques perspectives de travail.

6.1 Contexte de recherche

Schématiquement, trois grandes populations composent la poussière interstellaire: des macromolécules de types hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH), des grains de silicates de tailles submicroniques et des nano-objets qui peuplent le domaine de 1 à 20 nm environ. La composition de ces derniers n'est pas bien connue: nanoparticules carbonées de type carbones amorphes hydrogénés, nanodiamants ou agrégats de PAH, nanoparticules de silicium et de métaux (Fe,...). Quel que soit le type de poussière considérée, trois grandes problématiques se posent d'un point de vue physico-chimique:

- ✓ Comment se forment ces systèmes ?
- ✓ Quel est l'effet des conditions environnementales: irradiation par rayonnement UV-X, par des particules énergétiques, couplage avec le gaz (interactions gaz/grain), érosion dans les chocs, coagulation ?
- ✓ Quel est le rôle de ces systèmes dans la chimie interstellaire en particulier en terme d'abondance des espèces moléculaires ?

L'amélioration de la compréhension de la physico-chimie du milieu interstellaire est liée au développement des moyens d'observation (sol, satellite, ballon). Cependant, l'interprétation des observations nécessite l'obtention de données physico-chimiques sur les constituants et leurs interactions, données qui ne peuvent être obtenues que par des expériences de laboratoire. Or, pour répondre à ces questions expérimentalement, il faut pouvoir maîtriser plusieurs étapes:

- ✓ La production contrôlée (et analyse) en composition, taille et morphologie des espèces.
- ✓ Leur manipulation et isolation.
- ✓ L'observation de leurs propriétés physico-chimiques dans des conditions adaptées aux problématiques astrophysiques: longues durées d'isolation, faibles températures, présence de photons VUV en bordure de nuage,....

6.2 Rappels des objectifs de la thèse

L'ensemble de mon travail de thèse s'inscrit dans ce cadre et vise plus particulièrement à explorer les interactions gaz/grain sur des macromolécules de type PAH à différentes températures. Il utilise le dispositif expérimental PIRENEA (Piège à Ions pour la Recherche et l'Étude de Nouvelles Espèces Astrochimiques) qui présente l'originalité de coupler les performances d'un instrument de spectrométrie de masse à résonance cyclotronique ionique à transformée de Fourier (FTICR-MS) avec un environnement cryogénique. Grâce à ce dispositif, le PAH peut être isolé de son environnement comme dans l'espace interstellaire et ses propriétés peuvent être étudiées à l'aide d'une interface photophysique (lampe UV-visible) et d'une interface chimique pour l'injection de gaz.

Notre étude concerne plus précisément l'efficacité de réactivité de la molécule H_2O sur le cation de coronène, $\text{C}_{24}\text{H}_{12}^+$, et ses dérivés déshydrogénés entre 300 K et 35 K. Cependant, quantifier la densité de gaz disponible dans la cellule ICR est nécessaire à la calibration du taux de réaction. Ceci n'est pas simple surtout à basses températures. En effet, l'existence d'un gradient de pression entre l'endroit où l'injection se fait et celui de la mesure ainsi que les problèmes de condensation propre à chaque gaz sur les parois froides de l'enceinte à ultravide de PIRENEA compliquent énormément l'interprétation des

résultats. Il nous a donc fallu, avant toute chose, mettre en place une procédure expérimentale permettant d'optimiser la calibration de la vitesse de réaction à n'importe quelle température.

6.3 Résumé des principaux résultats

Dans cette thèse, j'ai développé deux approches de travail: la première permet de caractériser les écoulements de gaz dans PIRENEA ainsi que les processus de condensation spécifique à chaque gaz, tandis que la deuxième plus originale permet de quantifier la densité de gaz dans la cellule ICR par quantification de l'amortissement du mouvement cyclotronique des ions:

- ❖ Dans le premier cas, l'étalonnage et la modélisation du système d'injection de gaz nous ont permis de comprendre les phénomènes observés lors des mesures traditionnelles de pression sans pour autant pouvoir les modéliser correctement pour pouvoir prédire la densité de gaz dans tous les cas d'étude. En particulier, il serait nécessaire de connaître le taux de collage d'un gaz donné en fonction de la température sur les écrans cryogéniques.
- ❖ Ces résultats ont ensuite motivé, le développement d'une autre méthode de calibration applicable à tous les cas. Celle-ci est basée sur le principe de l'amortissement du mouvement cyclotronique des ions par collisions avec un gaz résiduel. Ce mécanisme de relaxation collisionnelle est une des principales causes de la perte de signal au cours du temps dans un FTICR-MS. La première étape a donc consisté à étudier l'effet des différents paramètres sur cet amortissement: nature du gaz, effet de la pression et de la température. Nous avons pu quantifier la valeur du taux d'amortissement en fonction du nombre de collisions ion/molécule et montrer comment cette technique peut être utilisée pour déterminer la quantité de gaz neutre dans la cellule. En appliquant cette technique, l'estimation de la densité dans le piège a été améliorée d'un facteur dépendant de la nature du gaz (chaque gaz ayant son propre comportement de condensation).

Ces derniers résultats nous ont permis de traiter la réactivité de $C_{24}H_{11}^+$ avec H_2O et de montrer que la constante de vitesse de la réaction mise en jeu égale à $k_{299}(T) = 1.5 \pm 0.3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ était indépendante de la température. Cette valeur est cohérente avec la valeur trouvée par Keheyen (2001) dans une précédente étude. La non dépendance en température est confortée par des calculs théoriques. Enfin, cette mesure nous permet de valider *a posteriori* la détermination de la densité de gaz par la méthode d'amortissement du mouvement cyclotronique des ions ainsi que la procédure expérimentale mise en place.

6.4 Perspectives de travail

Ma contribution au dispositif PIRENEA, centrée sur une cellule ICR, a été essentiellement méthodologique. En collaboration avec une équipe composée de chercheurs et d'ingénieurs, j'ai ainsi optimisé et étalonné l'interface chimie de l'expérience permettant l'étude de réaction ion/molécule comme celle présentée au Chapitre V. J'ai également mis en place une procédure expérimentale nécessaire à la détermination de la densité de gaz dans une cellule ICR et facilitant la calibration de la vitesse de réaction correspondante (cf. § 5.4). C'est la première fois que la technique d'amortissement du mouvement des ions est utilisée pour calibrer les constantes de vitesse de réactions ion/molécule et cela ouvre clairement des perspectives pour les études futures:

- Pour valider la technique, il faudrait trouver une réaction connue à basse température. Aussi, il serait intéressant de comparer la densité de gaz déterminé par la méthode des amortissements avec celle déterminée en utilisant une source d'électrons pour ioniser le gaz. Cette dernière technique permettrait donc de suivre la densité du gaz dans la cellule par la mesure de l'intensité du pic de l'ion produit. Cependant, cela nécessiterait d'autres campagnes de calibration pour établir la relation entre la densité de neutres et celle des ions.
- Ensuite, je me suis focalisée sur l'étude de la réaction $C_{24}H_{11}^+ + H_2O$. Il faudrait, par la suite, compléter les mesures de taux de réaction pour les autres ions de type $C_{24}H_{2p+1}^+$ avec $p < 5$. Nous avons vu que, pour ces ions, il est possible de coller plusieurs molécules H_2O .
- Enfin, le procédé expérimental mis au point peut être étendu à d'autres gaz et à d'autres systèmes modèles des nanograins interstellaires comme les complexes Fe-PAH.

ANNEXES

Annexe A

Abaque à point alignés

L'abaque à points alignés ci-dessous (Figure A.1) permet la détermination de la conductance C d'une canalisation donnée quel que soit le régime d'écoulement: visqueux ou moléculaire (cf. § 3.4). Connaissant la longueur L et le diamètre D de la canalisation, l'intersection avec l'échelle C nous donne la valeur de la conductance dans un régime moléculaire. La conductance réelle est égale au produit $C \cdot J$, J étant un coefficient de correction qui tient compte du régime d'écoulement dans la tuyauterie. Le coefficient J est obtenu par intersection avec l'échelle des J de la droite qui joint le point de l'échelle des diamètres à celui des pressions moyennes P .

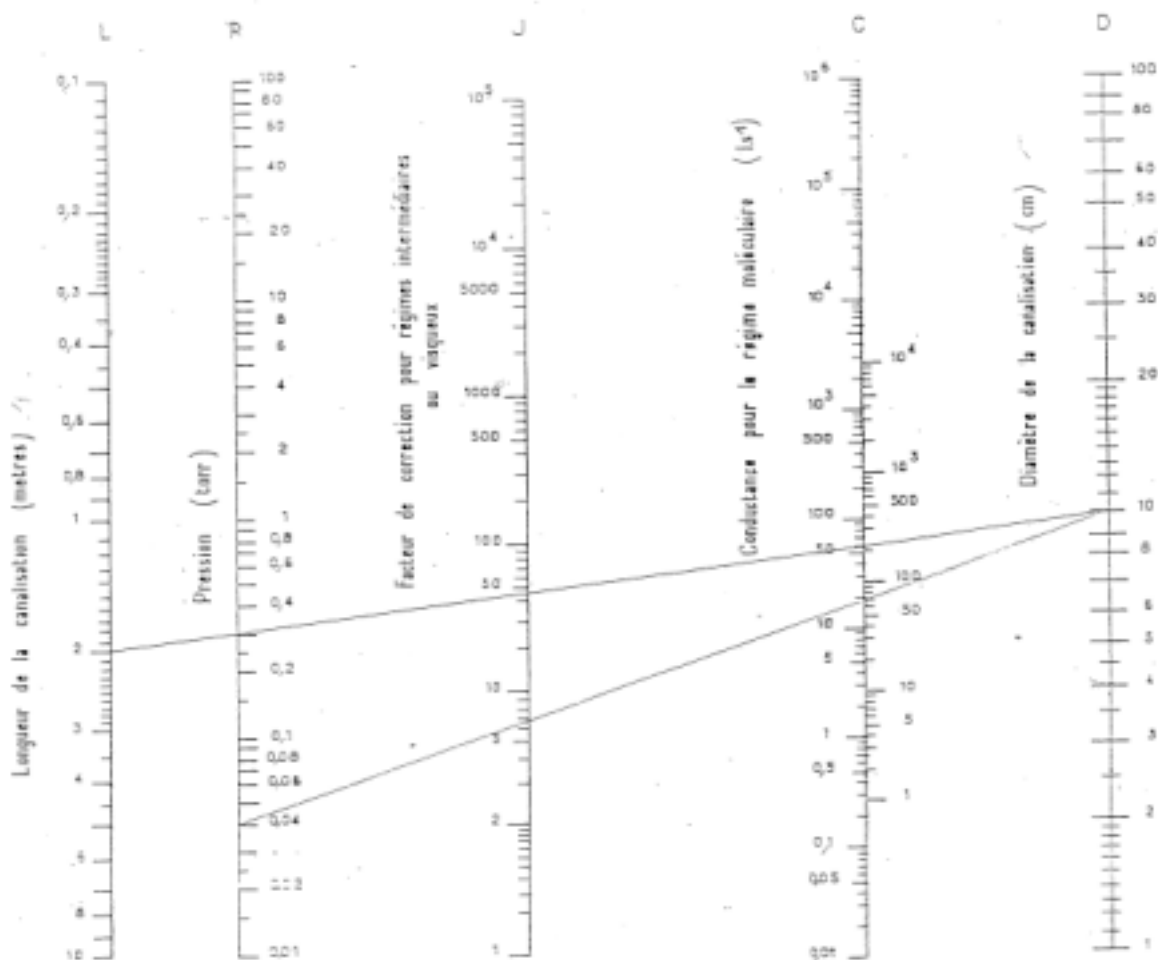


Figure A.1: Abaque à points alignés pour le calcul de la conductance des canalisations à section circulaire en tous régimes (pour l'air à 20°C).

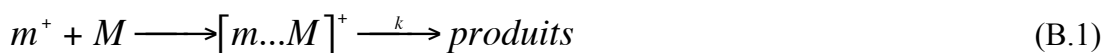
On peut remarquer dans cet abaque que $D \geq 1$ cm alors que les caractéristiques expérimentales de l'injection de gaz de PIRENEA sont inférieures (cf. Table 3.4). Ce n'est cependant pas un problème. En effet, d'après l'équation 3.10: $C = f(D^3/L)$, aussi il suffit de multiplier le diamètre de la canalisation par un facteur k et de diviser la conductance obtenue grâce à l'abaque par k^3 . De plus, une même valeur du coefficient J est obtenue pour le couple (D,P) et $(kD,P/k)$ (cf. Figure A.1).

Annexe B

Aspects théoriques des réactions ion/molécule en phase gazeuse

Dans cette partie, nous présenterons les principaux modèles qui permettent de calculer des constantes de vitesse. Nous ne considérons ici que les théories des collisions ion/molécule de basse énergie (Su et Bowers, 1979).

En effet, la constante de vitesse k d'une réaction ion/molécule du type:



peut être estimée par le calcul, en considérant que l'étape limitante d'une réaction bimoléculaire, entre un ion m^+ et une molécule M , est la formation du complexe intermédiaire $[m...M]^+$ appelé complexe de Langevin, correspondant à la mise en orbite de l'ion autour de la molécule (Figure B.1), et que par conséquent la constante de vitesse k d'une réaction en phase gazeuse est au maximum égale à la constante de vitesse k_c de collision de capture ion/molécule.

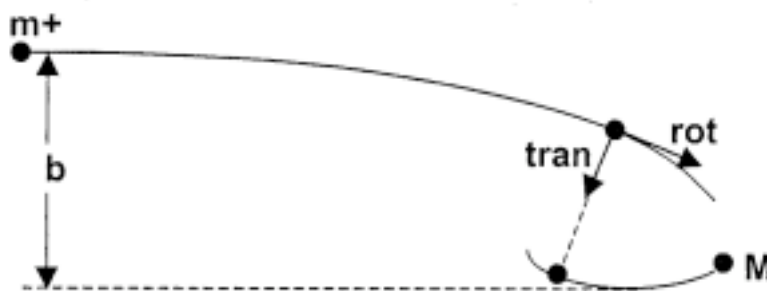


Figure B.1: Schéma théorique d'une collision ion/molécule.

B.1 Le modèle de l'ion/dipôle-induit (Théorie de Langevin)

Dans les différents modèles théoriques développés sur les bases de la mécanique classique, et dont le développement a été discuté par de nombreux auteurs (Langevin, 1905 ; Eyring, 1936 ; Gioumousis et Stevenson, 1958 ; Su et Bowers, 1978a,b ; Su et Bowers, 1979), une interaction du type ion/dipôle est supposée mise en jeu entre l'ion (supposé être une charge ponctuelle) et la molécule lors de la formation du complexe de

Langevin. En fait, quand un ion de masse m et une molécule de masse M , s'approchent l'un de l'autre avec une vitesse relative v et selon un paramètre d'impact b (Figure B.1), il se crée un potentiel d'interaction à longue distance, qui est donné par la relation :

$$V(r) = -\frac{1}{2}\alpha E^2 = -\frac{1}{2} \frac{\alpha q^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{r^4} \quad (\text{B.2})$$

dans laquelle α est la polarisabilité du neutre, q la charge de l'ion, ϵ_0 la constante diélectrique du vide et r la distance séparant l'ion de la molécule. Notons que cette distance est supposée très grande devant la longueur du dipôle induit par l'ion à l'intérieur de la molécule. Dans le cas d'une réaction bimoléculaire mettant en jeu un ion et une molécule polarisable sans moment dipolaire permanent, seule cette interaction ion/molécule à longue distance est à considérer (modèle de Langevin ; Langevin, 1905).

On démontre alors, que l'énergie relative totale E_{tot} du système, exprimée en coordonnées polaires (r, θ), est donnée par :

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{trans}} + E_{\text{rot}} + V(r) = \frac{1}{2}\mu \left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + \frac{1}{2}\mu r^2 \left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2 - \frac{1}{2} \frac{\alpha q^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{r^4} \quad (\text{B.3})$$

où μ est la masse réduite du système. Par définition les deux termes E_{rot} et $V(r)$ de l'équation B.2 sont regroupés sous la dénomination de $V_{\text{eff}}(r)$ qui représente l'énergie potentielle effective du système. Celle-ci décrit le mouvement de rotation du système autour du centre de masse. Elle dépend, pour une distance ion/molécule r donnée, de $d\theta/dt$. Sachant que le moment radial (angulaire) du système est défini par l'équation :

$$L = \mu v^2 \frac{d\theta}{dt} = \mu v b \quad (\text{B.4})$$

en substituant $d\theta/dt$ dans l'équation B.3, on obtient :

$$V_{\text{eff}}(r) = \frac{1}{2} \frac{\mu (vb)^2}{r^2} - \frac{1}{2} \frac{\alpha q^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{r^4} \quad (\text{B.5})$$

Comme le montre l'équation précédente, quand l'énergie relative totale du système est constante, la variation de $V_{\text{eff}}(r)$ en fonction de la distance r séparant les deux particules, dépend de la valeur du paramètre d'impact b (Figure B.1). En fait, quand $b = 0$, il n'y a pas de contribution du potentiel centrifuge E_{rot} . Le potentiel $V_{\text{eff}}(r)$ est attractif pour toutes les valeurs de r . Par contre, quand le paramètre d'impact b est différent de zéro, le potentiel lié à l'énergie rotationnelle E_{rot} du système crée ce que l'on appelle une barrière centrifuge (Figure B.2). On démontre que la distance ion/molécule minimale r_{min} pour laquelle le potentiel effectif $V_{\text{eff}}(r)$ est maximum ($dV_{\text{eff}}(r)/dr = 0$) est donnée par :

$$r_{\text{min}} = \frac{q}{(4\pi\epsilon_0)vb} \sqrt{\frac{2\alpha}{\mu}} \quad (\text{B.6})$$

et que pour cette valeur particulière de r , $V_{\text{eff}}(r)_{\text{max}}$ s'écrit :

$$V_{eff}(r)_{\max} = \frac{1}{2} \mu v^2 \left(\frac{b}{b_c} \right)^4 \quad (\text{B.7})$$

$$\text{avec } b_c^2 = \frac{2q}{(4\pi\epsilon_0)v} \sqrt{\frac{\alpha}{\mu}} \quad (\text{B.8})$$

b_c étant défini comme le paramètre d'impact critique, c'est-à-dire le paramètre d'impact pour lequel toute l'énergie totale initiale du système (sous forme d'énergie cinétique) est sous la forme d'énergie potentielle effective, donc pour lequel $V_{eff}(r)_{\max} = E_{tot} = \mu v^2 / 2$.

Ainsi, quand $b = b_c$, l'énergie translationnelle du système est nulle et la hauteur de la barrière centrifuge est égale à E_{tot} . Il y a ce qu'on appelle collision de capture c'est-à-dire que les deux particules engagent un mouvement circulaire uniforme autour du centre de masse en conservant une distance de séparation ion/molécule constante, égale à r_c (rayon de capture). Pour les paramètres d'impact inférieurs à b_c , $V_{eff}(r)_{\max}$ est inférieur à l'énergie totale initiale du système. Le potentiel effectif du système à la distance $r = r_{\min}$ est supérieur à la hauteur de la barrière centrifuge. L'ion et la molécule sont donc attirés l'un vers l'autre. L'ion entame l'équivalent simplifié d'un mouvement de spirale convergente autour de la molécule. On considère également qu'il y a eu collision de capture. En revanche quand le paramètre d'impact b est supérieur à b_c , le terme attractif de l'équation B.5 n'est pas suffisant pour compenser la force centrifuge. L'ion est diffusé. Le complexe de Langevin ne se forme pas.

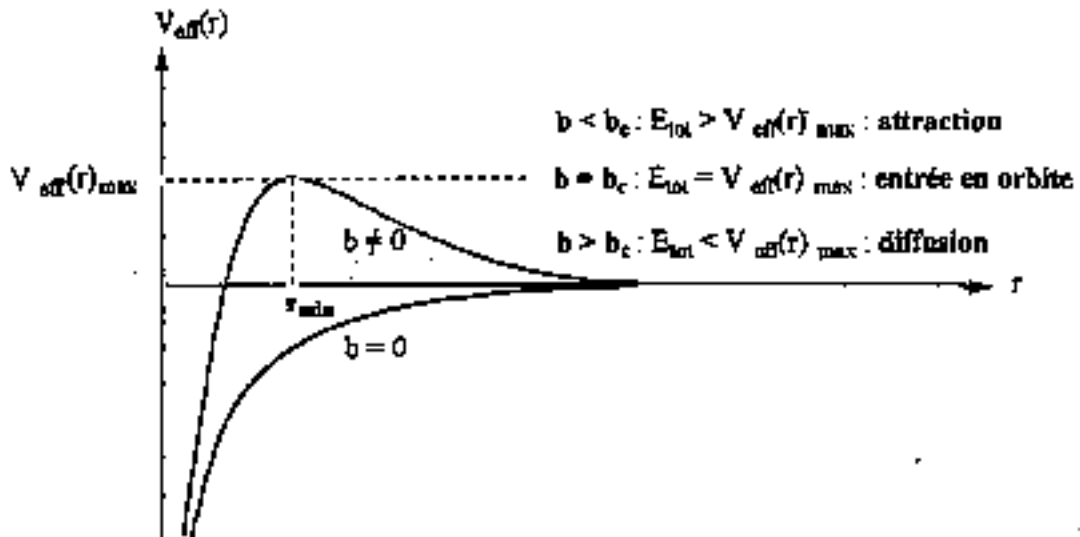


Figure B.2: Allure du potentiel effectif $V_{eff}(r)$ en fonction de la distance r séparant l'ion et la molécule en interaction pour deux situations d'approche ($b = 0$ et $b \neq 0$).

Aussi, nous constatons que la probabilité de former le complexe de Langevin dépend du paramètre b_c . En effet, seuls les ions et les molécules contenus dans le domaine spatial

défini par le cylindre de rayon b_c conduiront en théorie à une collision de capture, et donc éventuellement à une réaction ion/molécule. Comme nous venons de le voir, dans le cas d'une interaction entre un ion et une molécule polarisable sans moment dipolaire permanent (modèle de Langevin) l'expression du paramètre d'impact b_c est donnée par l'équation B.8. Nous pouvons alors en déduire une section efficace de collision réactive de la forme:

$$\sigma(v) = \pi b_c^2(v) = \frac{2\pi q}{(4\pi\epsilon_0)v} \sqrt{\frac{\alpha}{\mu}} \quad (\text{B.9})$$

Maintenant, si on suppose que les réactifs M et m sont en équilibre thermodynamique avec la même température T, et qu'ils suivent une loi de distribution de Maxwell (McDaniel, 1958), on peut alors écrire pour la population M (idem pour m):

$$f_M(\vec{v}_M) = n_M \left(\frac{m_M}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m_M v_M^2}{2k_B T}} \quad (\text{B.10})$$

On obtient donc comme expression du taux de réaction:

$$k_c(T) = \left(\frac{\sqrt{m_M m_m}}{2\pi k_B T} \right)^3 \int \|\vec{v}\| \sigma(\|\vec{v}\|) e^{-\frac{m_M v_M^2 + m_m v_m^2}{2k_B T}} d^3 \vec{v}_M d^3 \vec{v}_m \quad (\text{B.11})$$

k_c est alors une fonction de la température T. En passant dans le référentiel du centre de masse, nous obtenons:

$$k_c(T) = \left(\frac{\sqrt{m_M m_m}}{2\pi k_B T} \right)^3 \int \|\vec{v}\| \sigma(\|\vec{v}\|) e^{-\frac{(m_M + m_m)v_G^2 + \mu v^2}{2k_B T}} d^3 \vec{v}_G d^3 \vec{v} \quad (\text{B.12})$$

aussi, par intégration sur \vec{v}_G , cette équation devient:

$$k_c(T) = \left(\frac{\sqrt{m_M m_m}}{2\pi k_B T} \right)^3 \left(\frac{2\pi k_B T}{m_M + m_m} \right)^{3/2} \int \|\vec{v}\| \sigma(\|\vec{v}\|) e^{-\frac{\mu v^2}{2k_B T}} d^3 \vec{v} \quad (\text{B.13})$$

L'expression sous l'intégrale ne dépend que du module de \vec{v} et on peut donc intégrer sur les directions angulaires. Nous obtenons comme nouvelle expression de k_c :

$$k_c(T) = 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int v^3 \sigma(v) e^{-\frac{\mu v^2}{2k_B T}} dv \quad (\text{B.14})$$

En effectuant le changement de variable $E = \mu v^2 / 2$ où E représente l'énergie cinétique relative, on trouve:

$$k_c(T) = \frac{1}{(k_B T)^{3/2}} \sqrt{\frac{8}{\pi \mu}} \int_0^\infty E \sigma(E) e^{-\frac{E}{k_B T}} dE \quad (\text{B.15})$$

La connaissance de $\sigma(E)$ nous permet alors de déterminer la constante de réaction à partir de l'expression précédente. Si nous considérons une réaction qui suit le modèle de polarisation décrit précédemment avec la section efficace associée alors $k_c(T)$ devient:

$$k_c(T) = \frac{4\pi}{(k_B T)^{3/2}} \sqrt{\frac{\alpha q^2}{\pi\mu(4\pi\epsilon_0)}} \int_0^\infty \sqrt{E} \sigma(E) e^{-\frac{E}{k_B T}} dE \quad (\text{B.16})$$

$$k_c = \frac{2\pi}{\sqrt{4\pi\epsilon_0}} q \sqrt{\frac{\alpha}{\mu}} \quad (\text{B.17})$$

En exprimant la polarisabilité de la molécule en Angstrom³, la charge q en nombre de charges élémentaires, les masses de l'ion m et de la molécule M en unité de masses atomiques, la constante de capture issue de ce traitement, et notée k_L en référence à Langevin s'exprime de la façon suivante $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$:

$$k_L = 2,38 \cdot 10^{-9} q \sqrt{\alpha \left(\frac{1}{m_M} + \frac{1}{m_m} \right)} \quad (\text{B.18})$$

Il apparaît d'après cette relation, que dans le cas où seules les interactions du type ion/dipôle induit sont considérées, k_L est indépendante de la vitesse relative de la paire ion/molécule, contrairement à la section efficace de capture $\sigma(v)$. La diminution de la section de collision, c'est-à-dire de la probabilité d'avoir une collision de capture quand la vitesse relative des particules augmente n'est donc pas traduite dans l'expression de la constante de vitesse de collision. C'est l'une des limites de ce modèle. Il donne toutefois, d'assez bons résultats dans notre cas même si certaines molécules sont polaires (cf. § 4.4). Il existe cependant d'autres modèles plus sophistiqués. Nous allons en présenter une sélection dans ce qui suit.

B.2 Le modèle de l'ion/dipôle permanent (Théorie ADO)

Bien que la relation B.18 permette d'estimer relativement bien la constante de vitesse maximale des réactions impliquant des molécules non polaires, elle sous-estime considérablement la valeur de k_c de la plupart des réactions ion/molécule impliquant des molécules polaires. En effet, dans ce cas, les forces d'interaction dues à l'existence d'un moment dipolaire μ_D permanent au sein de la molécule ne peuvent pas être négligées. L'expression du potentiel effectif est donc la suivante (Moran et Hamill, 1963):

$$V_{\text{eff}}(r) = \frac{1}{2} \frac{\mu(vb)^2}{r^2} - \frac{1}{2} \frac{\alpha q^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{r^4} - \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mu_D \cos \theta}{r^2} \quad (\text{B.19})$$

Dans le cas général, l'établissement des expressions de r_c , de $V_{\text{eff}}(r)_{\text{max}}$ et de b_c , conduit à l'équation suivante de la constante de vitesse de capture ion/molécule:

$$k(v) = \frac{2\pi q}{4\pi\epsilon_0} \left[\left(\frac{\alpha}{\mu} \right)^{1/2} + \frac{\mu_D \cos \theta}{v} \right] \quad (\text{B.20})$$

dans laquelle μ_D est le moment dipolaire de la molécule, μ la masse réduite du système, α la polarisabilité de la molécule, q la charge de l'ion et v la vitesse relative des deux particules. Cette expression de la constante de vitesse de capture établie pour une vitesse relative donnée s'écrit sous la forme de la relation B.21 si l'on considère une distribution du type Maxwell-Boltzmann des vitesses relatives des paires ion/molécule, c'est-à-dire si l'on suppose que les ions se comportent comme un gaz dont la vitesse est caractérisée par la même température que celle des molécules (Gupta et al., 1967):

$$k_{therm} = \frac{2\pi q}{4\pi\epsilon_o} \left[\left(\frac{\alpha}{\mu} \right)^{1/2} + \mu_D \cos \theta \left(\frac{2}{\pi\mu k_b T} \right)^{1/2} \right] \quad (B.21)$$

Dans cette expression, k_B est la constante de Boltzmann et T la température supposée du système.

En réalité, l'effet du moment dipolaire dans le calcul de k est considérablement surestimé dans le cas où la collision s'effectue dans l'axe du moment dipolaire de la molécule ($\theta = 0$; Theard et Hamill, 1962 ; Moran et Hamill, 1963 ; Su et Bowers, 1974). Par le biais de la théorie statistique classique, Su et Bowers ont donc calculé la valeur moyenne de θ et de $\cos \theta$ en fonction de r lors d'une collision ion/molécule impliquant une molécule polaire et un terme correctif C a été introduit dans les expressions de $k(v)$ et k_{therm} (équations B.20 et B.21). Ce traitement développé dans le début des années 70 est connu sous le nom de théorie ADO pour "Average Dipole Orientation" (Su et Bowers, 1973a,b). Il aboutit aux expressions suivantes de la constante de vitesse de capture ion/molécule (Bowers et Laudenslager, 1972):

$$\bar{k}_{ADO}(v) = \frac{2\pi q}{4\pi\epsilon_o} \left[\left(\frac{\alpha}{\mu} \right)^{1/2} + \frac{C\mu_D}{v} \right] \quad (B.22)$$

$$\bar{k}_{ADO}(therm) = \frac{2\pi q_1}{4\pi\epsilon_o} \left[\left(\frac{\alpha}{\mu} \right)^{1/2} + C\mu_D \left(\frac{2}{\pi\mu k_b T} \right)^{1/2} \right] \quad (B.23)$$

Bowers (1973c) a montré que la valeur de C dans l'équation B.23 peut être paramétrée, et qu'à température constante, elle n'est fonction que du rapport $\mu_D/\alpha^{1/2}$. Des courbes d'étalonnage ont donc été effectuées, qui permettent, connaissant les caractéristiques α et μ_D d'une molécule, d'estimer la valeur du paramètre C caractérisant l'orientation moyenne de son dipôle lors de la collision et de déterminer la constante de vitesse de capture d'une réaction ion/molécule. Pour illustration, la figure B.3 montre l'évolution de C en fonction de la valeur du rapport $\mu_D/\alpha^{1/2}$ à 150, 300 et 450 K. Il apparaît que la valeur maximale de C est de l'ordre de 0.26. Les effets des interactions dipolaires ne sont donc effectivement pas aussi forts que le laissait penser le modèle du rotor axé (cas $C = 1$) développé par Hamill (1963).

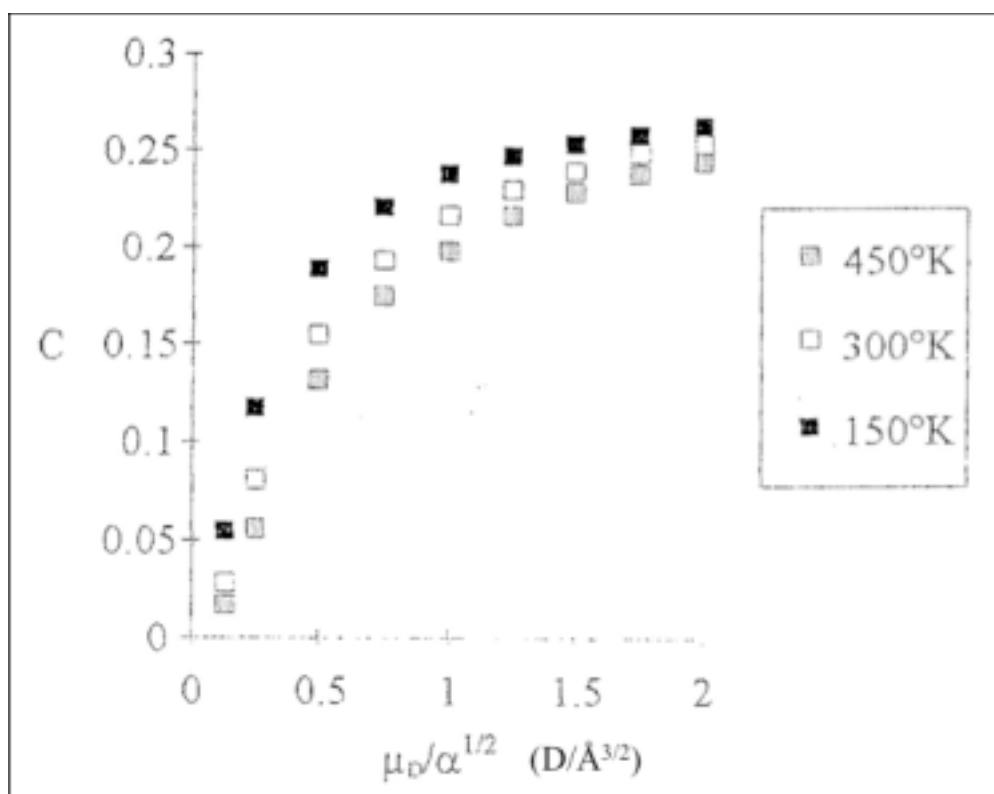


Figure B.3: Évolution du paramètre C d'orientation moyenne du dipôle dans le modèle ADO en fonction de $\mu_D/\alpha^{1/2}$ et de la température de rotation du système.

Signalons que d'autres théories, plus précises que la théorie ADO, prenant en compte la conservation du moment angulaire (Théorie AADO) ou des interactions ion/quadrupôle (Théorie AQO ; Su et Bowers, 1975) lors des collisions ion/molécule ont été développées. Elles sont plus rarement utilisées car l'expression de la constante de capture résultant de ces traitements est relativement complexe. De plus, la théorie ADO (équations B.22 et B.23) suffit en général, pour estimer de manière réaliste (c'est-à-dire aux erreurs expérimentales près) la valeur maximale de la constante de vitesse d'une réaction ion/molécule impliquant des molécules polaires.

Considérons une réaction ion/molécule entre un ion coronène $C_{24}H_{12}^+$ et une molécule d' H_2O . Le moment dipolaire μ_D et la polarisabilité α de H_2O valent respectivement 1.86 D et 1.44 \AA^3 (Miller, 1990). Il est à noter que cette valeur est à multiplier par $4\pi\epsilon_0$ dans le système d'unités internationales. D'après la Figure B.3, le coefficient C d'orientation moyenne du dipôle par rapport à l'axe de collision est donc de l'ordre de 0.24 à 300 K. Ainsi, on obtient:

- ✓ pour $C = 0$: $k_L = 6.8 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$
- ✓ pour $C = 0.24$: $k_{ADO} = 1.6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$
- ✓ pour $C = 1$: $k = 4.5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$

Annexe C

Calculs des rayons caractéristiques, r_0 , dans le modèle des sphères dures

Dans le cas du modèle des sphères dures, la trajectoire décrite par une des particules au cours de l'interaction peut être vue comme deux segments de droites formant un angle d'approche ϑ entre eux, appelé angle de déflexion. La distance minimale d'approche est alors égale à la somme des rayons des deux particules qui interagissent.

En effet, si on assimile les atomes à des sphères, nous pouvons affecter un certain rayon à chaque atome. La grandeur la plus utilisée parce que facile à définir est le rayon de covalence. Nous pouvons le définir comme étant la moitié de la longueur de la simple liaison unissant deux atomes identiques. Connaissant les rayons de covalence des deux atomes (ces valeurs sont souvent indiquées dans les classifications périodiques, cf. Table C.1), nous pouvons estimer la longueur de la liaison A-B par la somme des rayons de covalence des deux atomes A et B concernés. Le résultat obtenu n'est pas toujours excellent car la longueur d'une liaison dépend de l'environnement et n'est donc pas rigoureusement constante. Cette méthode simple permet néanmoins une assez bonne approximation des longueurs de liaisons.

d_{C-H}	1.09	r_H	0.37	r_{He}	0.32
d_{O-H}	0.96	r_C	0.77	r_{Ar}	0.97
$d_{O=O}$	1.21	r_O	0.66	r_{Xe}	1.30
$d_{N=N}$	1.09	r_N	0.75		

Table C.1: Longueur de liaisons et rayons atomiques (en Å).

Aussi, dans le cas des gaz rares excepté pour le xénon, nous avons estimé que le rayon covalent des gaz était négligeable devant celui du coronène dont le rayon moyen a été évalué à 3 Å (Van Oanh et al., 2002 ; Rapacioli et al., 2005). Pour les deux molécules tétraédriques (CH_4 et H_2O), nous avons pris respectivement les distances d_{O-H} et d_{C-H} comme rayon moyen d'approche. Quant aux molécules linéaires N_2 et O_2 , nous avons de même que précédemment pris comme rayon moyen d'approche la distance intermoléculaire mais divisée par 4. En effet, dans ce cas de figure, la molécule peut s'approcher du coronène avec la double liaison parallèle ($r_{moy} = 0$), perpendiculaire

($r_{\text{moy}} = d_{X=X}$) ou avec un angle d'approche ϑ ($r_{\text{moy}} = d_{X=X} \cos \vartheta$). La Table 4.1 regroupe les valeurs des rayons caractéristiques utilisées dans le modèle des sphères dures.

Toutefois, si nous voulions être plus rigoureux, il nous faudrait tenir compte d'un facteur modifiant sensiblement la longueur de liaison: la différence d'électronégativité des atomes impliqués dans cette liaison. En effet, une différence d'électronégativité importante (liaison polarisée) entraîne un raccourcissement de la liaison. Une formule empirique a été proposée pour tenir compte de cet effet et corriger la longueur de liaison calculée: $d = r_A + r_B - 9\Delta X$ où ΔX représente la différence d'électronégativité (en valeur absolue) entre les atomes A et B.

Annexe D

Généralités sur les calculs D.F.T.

La méthode DFT est une alternative aux méthodes *ab-initio* classiques. Moins coûteuse en temps de calcul et en mémoire, elle permet de calculer des systèmes aussi gros que le "pyrène + H₂O". Elle est donc particulièrement bien adaptée dans notre cas. Ces calculs nous donnent accès aux propriétés intrinsèques des ions et des molécules en phase gazeuse, en particulier, les structures géométriques, les grandeurs thermodynamiques et les propriétés vibrationnelles.

D.1 Principe des calculs

Les calculs de chimie quantique nécessitent la résolution de l'équation de Schrödinger qui s'écrit dans le cas d'un système complexe ayant N électrons de coordonnées \mathbf{r} et M noyaux de coordonnées \mathbf{R} : $\mathbf{H}\Psi_i = E_i\Psi_i$.

- ❖ L'hamiltonien \mathbf{H} est l'opérateur linéaire et hermitique d'énergie du système. Dans notre étude, nous utiliserons une description de \mathbf{H} reposant sur la modélisation du système moléculaire comme un ensemble de charges en mouvement (l'énergie cinétique E_c est exprimée comme la somme des contributions nucléaires et électroniques de la molécule) liées par les interactions électrostatiques (énergie potentiel, E_{pot}).

$$\mathbf{H} = \underbrace{E_{c_n}(\vec{\mathbf{R}}) + E_{\text{pot}_{nn}}(\vec{\mathbf{R}})}_{\mathbf{H}_n(\vec{\mathbf{R}})} + \underbrace{E_{c_e}(\vec{\mathbf{r}}) + E_{\text{pot}_{ne}}(\vec{\mathbf{R}}, \vec{\mathbf{r}}) + E_{\text{pot}_{e-e}}(\vec{\mathbf{R}}, \vec{\mathbf{r}})}_{\mathbf{H}_e-(\vec{\mathbf{R}}, \vec{\mathbf{r}})} \quad (\text{D.1})$$

- ❖ ψ_i est la fonction d'onde définie telle que $|\psi_i(\vec{\mathbf{r}})|^2$ est la densité de probabilité de présence de la particule. Elle est associée à l'énergie E_i .

La résolution de l'équation de Schrödinger peut engendrer toute une série de difficultés auxquelles nous ne pourrions faire face qu'après avoir réalisé une succession de simplifications dont la première est l'approximation de Born-Oppenheimer. Compte tenu des rapports des masses respectives des noyaux et des électrons, nous considérons que la distribution spatiale électronique ne dépend que de la position instantanée des noyaux (approximation de Born-Oppenheimer). Dans cette mesure, les mouvements des noyaux et des électrons sont considérés séparément. Malgré tout, la résolution exacte de cette équation n'est pas possible. On utilise le principe variationnel pour résoudre le système. Le

minimum de ω correspond à l'énergie du système:

$$E_0 \leq \omega = \frac{\int \Psi_i^\dagger H \Psi_i d\vec{r}}{\int |\Psi_i|^2 d\vec{r}} \Rightarrow \frac{\partial \omega}{\partial \Psi_i} = 0 \quad (D.2)$$

D.2 Calculs DFT

Dans le calcul D.F.T., une autre observable: la densité totale d'électrons $\rho(\mathbf{r})$ est utilisée à la place de N et $E_{\text{pot}}(\mathbf{r})$ et permet de déterminer toutes les propriétés de l'état fondamental dont l'énergie totale:

$$E = E(\rho, \vec{R}_\alpha) = E_c(\rho) + U(\rho) + E_{x,c}(\rho) \quad (D.3)$$

avec $E_c(\rho)$ l'énergie cinétique du système pour des particules sans interaction, $U(\rho)$ l'énergie électrostatique coulombienne qui tient compte des interactions de répulsion électron/électron et noyau/noyau et des interactions d'attraction électron/noyau, $E_{x,c}(\rho)$ le terme d'échange de corrélation électronique.

Les calculs de structure électronique sont effectués avec la méthode Becke3LYP, méthode hybride de la fonctionnelle de la densité (DFT), implantée dans le programme Gaussian03. Dans cet algorithme, la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{xc}^{B3LYP} combine la fonctionnelle d'échange exacte Hartree-Fock (E_x^{HF}) à deux autres fonctionnelles d'échange: la fonctionnelle locale "standard" E_x^{LSDA} où LSDA signifie "Local Spin Density Approximation" et la fonctionnelle de correction de gradient ΔE_x^{B88} proposée par Becke (1989). À ces trois termes s'ajoutent deux fonctionnelles de corrélation: la fonctionnelle de corrélation locale de Vosko, Wilk et Nusair E_c^{VWN} (1980) et celle proposée par Lee-Yang-Parr E_c^{LYP} (1988) qui inclut les termes de gradient de densité. L'expression finale de E_{xc}^{B3LYP} est donc (Stevens, 1994):

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{HF} + a_x\Delta E_x^{B88} + a_cE_c^{LYP} + (1 - a_c)E_c^{VWN} \quad (D.4)$$

où les coefficients $a_0 = 0.2$, $a_x = 0.72$ et $a_c = 0.81$ ont été proposés par Becke (1993).

D.3 Détermination des grandeurs thermodynamiques

Une fois le point stationnaire localisé (minimum ou état de transition), les fréquences des modes normaux de vibration sont calculées dans l'approximation harmonique: la molécule est un rotateur rigide constitué d'un ensemble d'oscillateurs harmoniques découplés. Les enthalpies à 0 K des complexes étudiés s'expriment en fonction de l'énergie électronique du système à M atomes notée E_{el} et la somme des $3M-6$ énergies vibrationnelles ω_i , selon l'expression:

$$H(0K) = E_{el} + \sum_{i=1}^{3M-6} \frac{1}{2} \hbar \omega_i \quad (D.5)$$

où la somme $\sum_{i=1}^{3M-6} \frac{1}{2} \hbar \omega_i$ représente l'énergie de point zéro notée ZPE (Zero Point Energy).

Toutes les optimisations de géométrie et les calculs de fréquences sont effectués avec la version du programme Gaussian03 (Frisch, 2003) par Aude Simon (CESR) afin de déterminer le schéma réactionnel le plus plausible conduisant aux intermédiaires réactionnels les plus stables, ce qui nous permettra de remonter à la structure du complexe formé.

Sigles et Abréviations

AADO: "Average Angular Dipole Orientation"
ADO: "Average Dipole Orientation"
AQO: "Average Quadrupole Orientation"
AIB: Bandes Infrarouge Aromatiques ("Aromatic Infrared Bands")
BG: Gros Grain ("Big Grain")
BIRD: Dissociation par absorption IR du corps noir ("Blackbody Infrared Irradiation Dissociation")
CESR: Centre d'Etude Spatiale des Rayonnements
CNRS: Centre National de la Recherche Scientifique
CRESU: Cinétiques de Réactions en Écoulements Supersoniques Uniformes
DFT: Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ("Density Functional Theory")
FALP-MS: "Flowing Afterglow Langmuir Probe Mass Spectrometer"
FTICR-MS: Spectrométrie de Masse à Transformée de Fourier par Résonance Cyclotronique Ionique
GIB: "Guided-Ion Beam"
ICR: Résonance Cyclotronique Ionique
IR: Infrarouge
IRAS: "InfraRed Astronomical Satellite"
ISO: "Infrared Space Observatory"
LCP: Laboratoire de Chimie Physique
MENRT: Ministère de l'Enseignement National, de la Recherche et de la Technique
MIS: Milieu Interstellaire
OPO: Oscillateur Paramétrique Optique
PAH: Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
PIRENEA: Piège à Ions pour la Recherche et l'Etude de Nouvelles Espèces Astrochimiques
PNPCMI: Programme National de Physique et Chimie du Milieu Interstellaire
QMS: Spectromètre de Masse Quadrupolaire
RRKM: Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus
SIFT: "Selected Ion Flow Tube"
SWIFT: "Stored Waveform Inverse Fourier Transform"
SWS: "Short Wavelength Spectrometer"
UV: Ultraviolet
VEM: Vanne Electromagnétique
VEP: Vanne Electropneumatique
VG: Voie de Gaz

Sigles et Abréviations

VGT: Voie de Gaz Tampon

V3V: Vanne 3 Voies

VSG: Très Petit Grain ("Very Small Grain")

VUV: Ultraviolet du Vide

YAG: Grenat d'Yttrium et d'Aluminium $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

ZPE: "Zero Point Energy"

Unités et Constantes Physiques

Unité de masse atomique: $1 \text{ u} = 1.66057 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

Unité de pression: $1 \text{ Torr} = 1.333 \text{ mbar} = 133.3 \text{ Pa}$

Unité d'énergie: $4.18 \text{ kJ} = 1 \text{ kcal}$

Electron-Volt: $1 \text{ eV} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 23.08 \text{ kcal.mol}^{-1} = 96.013 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Debye: $1 \text{ D} = 3.33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$

Constante de Boltzmann: $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ kg.m}^2.\text{s}^{-2}.\text{K}^{-1}$

Nombre d'Avogadro: $N_A = 6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits: $R = k_B.N_A = 8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Charge élémentaire: e ou $q = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Constante de Planck: $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ kg.m}^2.\text{s}^{-1}$

Permittivité du vide: $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ J}^{-1}.\text{C}^{-2}.\text{m}^{-1}$

Références Bibliographiques

- Allain T., Leach S. & Sedlmayr E., *A&A*, 1996a,b ; **305**: 602(a) et 616(b).
- Allamandola L. J., Tielens A.G.G.M. & Barker J.R., *ApJL*, 1985 ; **290**: L25.
- Amster I., *J. Mass. Spectrom.*, 1996 ; **31**: 1325.
- Anicich V. G. & Huntress W. T., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1993 ; **22**.
- Anicich V. G., *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 2003 ; **84**: 215.
- Ascenzi D., Bassi D., Franceschi P., Hadjar O. & Tosi P., *J. Chem. Phys.*, 2004 ; **121**[14]: 6728.
- Beauchamp J., Anders L. R. & Baldeschwieler J. D., *J. Am. Chem. Soc.*, 1967 ; **89**: 4569.
- Beauchamp J., *J. Chem. Phys.*, 1996 ; **46**: L1231.
- Becke A. D., in "*The challenges of d and f electrons: theory and computation*" (eds: A. C. Soc. Ed. ; Salahub D. R. & Zerner M. C.), 1989 ; 165.
- Betts N. B., Stepanovic M., Snow T. P. & Bierbaum V. M., *The Astrophysical Journal*, 2006 ; **651**: 129.
- Biennier L., AlSayed-Ali M. A., Foutel-Richard A., Novotny O., Carles S., Rebrion-Rowe C., & Rowe B.R., *Faraday Discuss.*, 2006 ; **133**: 289.
- Birks J.B., in "*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Astrophysics*" (eds: Léger A. & Hendecourt L.), 1970.
- Bjorseth A., in "*Handbook of Polycyclic aromatic hydrocarbons*" (eds: Inc Dekker M.), 1983.
- Bloch E., in "*Théorie cinétique des gaz*" (eds: Armand Colin), 1946.
- Boissel P., *A&A*, 1994 ; **285**: L33.
- Boissel P., in "*The diffuse Interstellar Bands*" (eds: Tielens A. G. G. M. & Snow T. P.), 1994.
- Boissel P., de Perseval P., Marty P. & Lefèvre G., *J. Chem. Phys.*, 1997 ; **106**[12]: 4973.
- Bolina A. S., Wolff A. J. & Brown W. A., *J. Phys. Chem. B*, 2005 ; **109**: 16836.
- Boulanger F. & Péroult M., *ApJ*, 1988 ; **330**: 964.
- Bresson J. A., Anderson G. A., Bruce J. E. & Smith R. D., *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.*, 1998 ; **9**: 799.
- Bruce J. E., Anderson G. A., Hofstadler S. A., Winger B. E. & Smith R. D., *Rapid.*

Commun. Mass. Spectrom., 1993 ; **7**: 700.

Bruce J. E., Cheng X., Bakhtiar R., Wu Q., Hofstadler S. A., Anderson G. A. & Smith R. D., *J. Am. Chem. Soc.*, 1994 ; **116**: 7839.

Bruce J. E., Gordon A., Anderson G. A., Udseth H. R. & Smith R. D., *Anal. Chem.*, 1998 ; **70**: 519.

Canosa A., Parent D. C., Pasqueroault D., Gomet J. C., Laubé S. & Rowe B. R., *Chem. Phys. Lett.*, 1994 ; **228**[1-3]: 26.

Canosa A., Laubé S., Rebrion C., Pasqueroault D., Gomet J. C. & Rowe B. R., *Chem. Phys. Lett.*, 1995 ; **245**[4-5]: 407.

Carrasco N., Dutuit O., Thissen R., Banaszewicz M. & Pernot P., *Planetary and Space Science*, 2007 ; **55**: 141.

Charnley S. B., Rodgers S. D. & Ehrenfreund P., *A&A*, 2001 ; **378**: 1024.

Chaudret B., Le Beuze A., Rabaa H., Saillard J. Y. & Serra G., *New. J. Chem.*, 1991 ; **15**: 791.

Chen R., Cheng X., Mitchell D. W., Hofstadler S. A., Wu Q., Rockwood A. L. et al., *Anal. Chem.*, 1995 ; **67**: 1159.

Cheng X., Camp D. G., Wu Q., Bakhtiar R., Springer D. L., Morris B. J., Bruce L.E. et al., *Nucleic Acids Res.*, 1996 ; **24**: 2183.

Chesnavitch W. J., Su T. & Bowers M. T., *J. Chem. Phys.*, 1980 ; **72**[4]: 2641.

Clar E., in *"Polycyclic Hydrocarbons"* (eds: New-York Academic Press), 1964.

Comisarow M. B. & Marshall A. G., *Chem. Phys. Lett.*, 1974a ; **25**: 282.

Comisarow M. B. & Marshall A. G., *Chem. Phys. Lett.*, 1974b ; **26**: 489.

Comisarow M. B. & Marshall A. G., *Can. J. Chem.*, 1974c ; **52**: 1997.

Comisarow M. B. & Marshall A. G., *J. Chem. Phys.*, 1975 ; **62**[1]: 293.

Comisarow M. B. & Marshall A. G., *Chem. Phys. Lett.*, 1984 ; **25**: 282.

Dartois E. d'Hendecourt L., Boulanger F., et al., *A&A*, 1998 ; **331**: 651.

Désert F. X., Boulanger F. & Puget J.L., *A&A*, 1990 ; **237**: 215.

De Koning L. J., Kort C. W. F. & Pinkse F. A., *Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Proc.*, 1989 ; **95**: 71.

DiFilippo F., Natarajan V., Bradley M., Palmer F. & Pritchard D. E., *Phys. Scr. T*, 1995 ; **T59**: 144.

Dunbar R. C., *Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Proc.*, 1990 ; **100**: 423.

Dupeyrat G., Marquette J.B. & Rowe B.R., *Phys. Fl.*, 1985 ; **28**[5]: 1273.

- Dushman S. & Lafferty J. M., in "*Scientific foundations of vacuum technique*" (eds: Wiley), 1962 ; 806.
- Eichelgerger B. R., Snow T. P. & Bierbaum V. M., *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.*, 2003 ; **14**: 501.
- Ekern S. P., Marshall A. G., Szczepanski J. & Vala M., *ApJ*, 1997 ; **488**: L39.
- Eyring H., Hirschfelder J. O. & Taylor H. S., *J. Chem. Phys.*, 1936 ; **4**: 479.
- Eyring H., Hirschfelder J. O. & Taylor H. S., *J. Chem. Phys.*, 1987 ; **70**: 231.
- Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A. & Cheeseman J. R., in "*Gaussian03RevisionB02*" (Inc.: Pittsburgh PA), 2003.
- Gillett F.C., Forrest W.J. & Merrill K.M., *ApJ*, 1973 ; 183.
- Gioumousis G. & Stevenson D. P., *J. Chem. Phys.*, 1958 ; **29**[2]: 294.
- Gordon E. F. & Muddiman D. C., *J. Mass. Spectrometry*, 2001 ; **36**: 195.
- Goulay F., Rowe C. R., Le Garrec J. L., Le Picard S. D., Canosa A. & Rowe B. R., *J. Chem. Phys.*, 2005 ; **122**: 104308.
- Goulay F., Rebrion-Rowe C., Biennier L., Le Picard S.D., Canosa A. & Rowe B.R., *J. Phys. Chem. A*, 2006 ; **110**[9]: 3132.
- Grimme S., *Journal of Computational Chemistry*, 2004 ; **25**[12]: 1463.
- Grosshans P., Shields P. & Marshall A. G., *J. Chem. Phys.*, 1991 ; **94**: 5341.
- Guan S., Wahl M. C. & Marshall A. G., *Anal. Chem.*, 1993a ; **65**: 3647.
- Guan S. & Marshall A. G., *J. Chem. Phys.*, 1993b ; **98**: 4486.
- Guan S. & Marshall A. G., *Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Proc.*, 1995 ; **146**: 261.
- Guan S., Li G. Z. & Marshall A. G., *Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Proc.*, 1997 ; **167/168**: 185.
- Gupta S. K., Jones E. G., Harrison A. G. & Myher J. J., *J. Chem. Phys.*, 1967 ; **45**: 3107.
- Ham D.O., Trainor D.W. & Kaufman F., *J. Chem. Phys.*, 1970 ; **53**: 4395.
- Hasegawa T. & Herbst E., *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 1992 ; **82**: 167.
- Hasegawa T. & Herbst E., *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 1993 ; **261**: 83.
- Herbst E., *ApJ*, 1980 ; **237**: 462.
- Herbst E. & Bates D. R., *A&A*, 1988 ; **329**: 410.
- Henry R. P., in "*Cours de science et de technique du vide*" (eds: SFV), 1968 ; **2**.
- Hipple J. A., Sommer H. & Thomas H. A., *Phys. Rev.*, 1949 ; **76**: 1877.
- Joblin C., Pech C., Armengaud M., Frabel P. & Boissel P., in "*Infrared and Submillimeter Space Astronomy Conference*" (eds: Giard M., Bernard J. P., Klotz A. & Ristorcelli I.,

EAS Publications Series), 2002 ; **4**: 73.

Joblin C., in "*SF2A*" (eds: Combes F., Barret D. & Contini T., EDP Sciences), 2003 ; 237.

Joblin C., Toubblanc D., Pech C., Boissel P., Armengaud M. & Frabel P., "*Study of gas-phase $C_{24}H_n^+$ ($n = 0-12$) in the PIRENEA experiment. Photophysics under continuous UV-visible irradiation*", J. Phys. Chem., 2007 (Soumis).

Joblin C., in "*The Dense Interstellar Medium In Galaxies: PAHs in the interstellar carbon cycle: the experimental view of PIRENEA*" (eds: Kramer C., the 4th Cologne-Bonn-Zermatt Symposium), 2004 ; 157.

Joblin C. & Mulas G., in "*Interstellar dust properties: from fundamental studies to astronomical models*" (eds: Boulanger F. et al. EDP Science), Les Houches, 2008.

Jura M., *ApJ*, 1975 ; **197**: 575.

Kage D., McFarland K., Szczepanski J., Vala M. & Eyler J., in "*Photodissociation and clustering reactions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons ions*" (eds: Proceeding of the 47th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics), 1999.

Kaiser N. K. & Bruce J. E., *Anal. Chem.*, 2005 ; **77**: 5973.

Kessler M.F. et al. *A&A*, 1996 ; **315**: 27.

Keheyan Y., *Chem. Phys. Lett.*, 2001 ; **340**: 405.

Langevin P. M., *Ann. Chim. Phys.*, 1905 ; **5**: 245.

Laukien F., in "*Proc. 35th Am. Soc. Mass. Spectrom. Conf. Mass.*" (Allied Topics Denver, CO), 1987 ; 781.

Lawrence E. O. & Edlefsen G. N., *Science*, 1930 ; **77**: 376.

Le Page V., Keheyan Y., Snow T. P. & Bierbaum V. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1999a ; **121**[40]: 9435.

Le Page V., Keheyan Y., Snow T. P. & Bierbaum V. M., *Int. J. Mass. Spectrom.*, 1999b ; **185/186/187**: 949.

Lee C., Yang W. & Parr R. G., *Phys. Rev.*, 1988 ; **37**: 785.

Lee M., Novotny M. & Bartle K., in "*Analytical chemistry of Polycyclic aromatic compounds*" (eds: Academic Press, London), 1981.

Lu Y. J. & Lee S. L., *Chemical Physics*, 1994 ; **1979**: 431.

Léger A. & Puget J. L., *A&A*, 1984 ; **L5**: 137.

Léger A. & d'Hendecourt L., *Physic. Rev. Letters*, 1988 ; **60**: 10.

Léger A. & d'Hendecourt L., in "*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Astrophysics*" (eds: Kluwer Publisher), 1986.

Marshall A. G., Wang T. C. & Wang J. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1985 ; **107**: 7893.

- Marshall A. G. & Verdun F., "*Fourier Transform in NMR*", *Optical and Mass Spectrometry* (eds: Elsevier Scientific. Amsterdam), 1990 ; 225.
- Marshall A. G. & Schweikhard L., *Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Proc.*, 1992 ; **118**: 37.
- Marshall A. G., Hendrickson G. S. & Jackson G. S., *Mass. Spectrom. Rev.*, 1998 ; **17**: 1.
- Marty P., Deparseval P., Klotz A., Chaudret B., Serra G. & Boissel P., *Chem. Phys. Lett.*, 1996 ; **256**: 669.
- McIver R. T., *Rev. Sci. Instrum.*, 1970 ; **41**: 555.
- McIver R. T., Hunter R. L. & Baykut G., *Rev. Sci. Instrum.*, 1989 ; **60**: 400.
- Miller K. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1990 ; **112**: 8533.
- Mitchell D. W. & Smith R. D., *J. Mass. Spectrom.*, 1996 ; **31**: 771.
- Mons M., Dimicoli I. & Piuze F., *Int. Review in Physical Chemistry*, 2002 ; **21**[1]: 101.
- Moran T. F. & Hamill W. H., *J. Chem. Phys.*, 1963 ; **39**: 1413.
- Moustefaoui T., Rebrion-Rowe C., Le Garrec J. L., Rowe B. R. & Mitchell J. B. A., *Faraday Discuss.* 1998 ; **109**: 71.
- Müller J. F., *Cours de Spectrométrie de Masse* (Action thématique de la DSPT 2), 1994.
- Nikolaev E. N. Gorshkov M. V., Mordehai A. V. & Talrose V. L., *Rapid. Commun. Mass. Spectrom.*, 1990 ; **4**: 144.
- Novotny O., Sivaraman B., Rebrion-Rowe C., Travers D., Biennier L., Mitchell J. B. A. & Rowe B. R., *J. Chem. Phys.*, 2005 ; **123**[10]: 104303.
- Pan Y. P., Ridge D. P., Wronka J. & Rockwood A. L., *Rapid. Commun. Mass. Spectrom.*, 1987 ; **1**: 121.
- Pan Y. P., Ridge D. P., Wronka J. & Rockwood A. L., *Int. J. Mass Spectrom Ion Process.*, 1988 ; **84**: 293.
- Pech C., in "*Montage et qualification de l'expérience PIRENEA. Photophysique des HAPs interstellaires: Simulation et Expérience.*" (Thèse), Université Paul Sabatier, Toulouse, 2001.
- Pech C., Boissel P., Armengaud M., Frabel P. & Joblin C., in "*Infrared and Submillimeter Space Astronomy*" (eds: Giard M., Bernard J. P., Klotz A. & Ristorcelli I., EAS Publications Series), 2002 ; **4**: 297.
- Peurrung A. J. & Kouzes R. T., *Phys. Rev. E*, 1994 ; **49**[5]: 4362.
- Pickles J. B. & Williams D. A., *Ap&SS*, 1977 ; **52**: 443.
- Rapacioli M., Calvo F., Spiegelman F., Joblin C. & Wales, *J. Phys. Chem. A*, 2005 ; **109**: 2487.
- Rebrion-Rowe C., Le Garrec J. L., Hassouna M., Travers D. & Rowe B. R., *Int. J. Mass*

Spectrom., 2003 ; **223-224**: 237.

Rubel G., *Analisis*, 1988 ; **16**: XXXIX.

Ruffle D. & Herbst E., *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 2000 ; **319**: 837.

Salama F., Joblin C. & Allamandola L.J., *P&SS*, 1995 ; **43**: 1165.

Savage B.D. & Mathis J.S., *Ann. Rev. Astron. Astrophys.*, 1979 ; **17**: 73.

Sellgren K., *ApJ*, 1984 ; **277**: 623.

Serra G., Chaudret B., Saillard Y., Le Beuze A., Rabaa H., Ristorcelli I. & Klotz A., *A&A*, 1992 ; **260**: 489.

Shi S. D., Hendrickson C. L. & Marshall, A. G., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, 1988 ; **95**: 11532.

Sims I.R., Queffelec J.L., Defrance A., Rebrion-Rowe C., Travers D., Bocherel P., Rowe B.R. & Smith I.W.M., *J. Chem. Phys.*, 1994 ; **100**[6]: 4229.

Sims I. R. & Smith I. W. M., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1995 ; **46**: 109.

Smith I. W. M., Chen X., Bruce J. E. Hofstadler S. A. & Anderson G. A., *Nature (London, U.K.)*, 1994 ; **369**: 137.

Smith I. W. M. & Rowe B. R., *Accounts of Chemical Research*, 2000 ; **33**[5]: 261.

Smith I. W. M., *Chem. Soc. Rev.*, 2002 ; **31**: 137.

Smith I. W. M., *Chem. Rev.*, 2003 ; **103**: 4549.

Smith I. W. M., *Angew. Chem. Int.*, 2006 ; **45**: 2842.

Sommer H., Thomas H. A. & Hipple J. A., *Phys. Rev.*, 1951 ; **82**: 697.

Stepnik B., Abergel A., Bernard J.-P., Boulanger F. et al., *A&A*, 2003 ; **398**: 551.

Stevens P. J., Devlin F. J., Chablowski C. F. & Frisch M. J., *J. Phys. Chem. A*, 1994 ; **98**: 11623.

Stults J. T., *Anal. Chem.*, 1997 ; **69**: 1815.

Su T. & Bowers M. T., in *"Gas Phase Ion Chemistry"* (eds: Bowers M. T., Academic Press, NY.), 1979 ; **1**: 83.

Su T. & Bowers M. T., *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys.*, 1973a ; **12**: 347

Su T. & Bowers M. T., *J. Chem. Phys.*, 1973b ; **58**: 3027

Su T. & Bowers M. T., *Int. J. Mass. Spectrom. Phys.*, 1975 ; **211**: 212.

Su T. & Bowers M. T., *J. Chem. Phys.*, 1974 ; **60**: 4897.

Su T. & Bowers M. T., in *"Gas Phase Ion Chemistry"* (eds: Bowers M. T., Chap 3), 1979 ; **1**: 83.

Theard L. P. & Hamill W. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1962 ; **84**: 1134.

- Tielens A.G.G.M. & Hagen W., *A&A*, 1982 ; **114**: 245.
- Trainor D.W. Ham D.O. & Kaufman F., *J. Chem. Phys.*, 1973 ; **58**: 4599.
- Van Doren J.M., Barlow S.E., Depuy C.H. & Bierbaum V.M., *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Process.*, 1991 ; **109**: 305.
- Van Oanh N. T., Parneix P. & Brechignac P., *J. Phys. Chem. A*, 2002 ; **106**: 10144.
- Vayssilov G. N., Hu A., Birkenheuer U. & Rosch N., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000 ; **162**: 135.
- Verstraete L., in "*Études de photoabsorption et photoionisation de molécules aromatiques: Implications pour le bilan énergétique du milieu interstellaire.*" (Thèse), Université Paris VII, Paris, 1990.
- Verstraete L, Pech C., Moutou C. et al., *A&A*, 2001 ; **372**: 981.
- Vo-Dinh T., in "*Chemical Analysis of polycyclic aromatic compounds*" (eds: Wiley J. & Sons, NY.), 1989.
- Vosko S. H., Wilk L. & Nusair M., *Can. J. Phys.*, 1980 ; **58**: 1200.
- Watson W.D., *ApJ*, 1973 ; **183**: 17.
- Wigger M., Eyler J. R. Benner S. A., Li W. & Marshall A. G., *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.*, 2002 ; **13**: 1162.
- Williams, E. R., Henry K. D. & Mc Lafferty F., *J. Am. Chem. Soc.*, 1990 ; **112**: 6157.
- Wobshall D., Graham Jr J. R. & Malone D. P., *Phys. Rev.*, 1963 ; **131**: 1565.
- Zimmerman J. A. & Creasy W. R., *J. Chem. Phys.*, 1991 ; **95**[5]: 3267.
- Zimmerman J. A. & Creasy W. R., *J. Chem. Phys.*, 1992 ; **96**[3]: 1942.

TITLE : The PIRENEA set-up in the study of gas/grain interactions in the interstellar medium: elaboration of an experimental procedure.

ABSTRACT :

Gas-grain interactions play an important role in interstellar chemistry, both in UV-irradiated regions and in the more embedded regions of molecular clouds where icy mantles are formed on dust grain surfaces. However, astrophysical models suffer from the lack of experimental data in particular those involving on the interaction of gas with isolated grains.

The present PhD thesis aims at experimentally studying gas-grain interactions on nanograins like polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) at several temperatures. The PIRENEA ("Piège à Ions pour la Recherche et l'Étude de Nouvelles Espèces Astrochimiques") laboratory set-up was developed according to these specifications: it combines the trapping capabilities of the Fourier Transform Mass Spectrometry analysis of an Ion Cyclotron Resonance cell (FTICR-MS) with cryogenic shielding to produce and isolate PAH ions in interstellar conditions. It is also equipped with several photon sources and a gas inlet interface that enable to probe gas-grain interaction properties.

Our study focuses on the reactivity of $C_{24}H_{11}^+$ (deshydrogenated coronene cation) with H_2O molecules at low temperatures between 35 and 300 K. First, we will show how the neutral gas density in an ICR cell can be quantified at different temperatures both by traditional pressure measurements and by measuring the collisional damping of the ion cyclotron motion. These results allow us to measure the rate constant for the " $C_{24}H_{11}^+ + H_2O$ " reaction as a function of the trap temperature. No temperature dependence has been observed. The results are confronted to *ab-initio* calculations.

KEY WORDS : Interstellar medium ; Polycyclic aromatic hydrocarbons ; Ion trap ; Mass spectrometry ; Pressure measurement ; Collisional damping of ion cyclotron motion ; Ion/molecule collisions ; Bimolecular rate constant.

AUTEUR : Natacha Bruneleau

TITRE : Le dispositif PIRENEA dans l'étude des interactions gaz/grain dans la chimie interstellaire: mise en place d'une procédure expérimentale.

DIRECTEUR DE THESE : Dr. Christine Joblin

DATE ET LIEU DE LA SOUTENANCE :

Le 27 septembre 2007 à 15h00, Centre d'Étude Spatiale des Rayonnements

RÉSUMÉ :

Les interactions gaz/grain jouent un rôle important dans la chimie interstellaire aussi bien dans les régions exposées au rayonnement UV qu'à l'intérieur des nuages moléculaires où se forment des manteaux de glaces autour des grains. Cependant, les modèles astrophysiques pour décrire ces processus manquent considérablement de données fondamentales décrivant l'interaction du gaz avec un grain isolé.

Ce travail de thèse s'inscrit dans ce cadre et vise à explorer expérimentalement les interactions gaz/grain sur des nanograins de type molécules polycycliques aromatiques hydrogénées (PAH) à différentes températures. Il utilise le dispositif expérimental PIRENEA (Piège à Ions pour la Recherche et l'Étude de Nouvelles Espèces Astrochimiques) qui présente l'originalité de coupler les performances d'un instrument de spectrométrie de masse à résonance cyclotronique ionique à transformée de Fourier (FTICR-MS) avec un environnement cryogénique. Grâce à ce dispositif, le PAH peut être isolé de son environnement comme dans l'espace interstellaire et ses propriétés peuvent être étudiées à l'aide d'une interface photophysique (lampe UV-visible) et d'une interface chimique pour l'injection de gaz.

Notre étude concerne la réactivité de $C_{24}H_{11}^+$ (cation du coronène déshydrogéné) avec la molécule H_2O à basses températures entre 35 K et 300 K. Dans un premier temps, nous montrerons comment la densité de molécules d' H_2O dans la cellule ICR peut être quantifiée à toutes ces températures par mesure traditionnelle de la pression et par mesure de l'amortissement du mouvement cyclotronique des ions. Ces résultats nous ont permis de tracer l'évolution du taux de réaction de $C_{24}H_{11}^+ + H_2O$ avec la température du piège. Aucune dépendance avec la température n'a été mise en évidence. Nous confronterons et discuterons les résultats obtenus avec des calculs *ab-initio*.

MOTS-CLÉS : Milieu interstellaire ; Hydrocarbures aromatiques polycycliques ; Piège à ions ; Spectrométrie de masse ; Mesures de pression ; Amortissement du mouvement cyclotronique ; Réaction ion/molécule ; Taux de réaction bimoléculaire.

DISCIPLINE ADMINISTRATIVE : Astrochimie expérimentale

INTITULÉ ET ADRESSE DU LABORATOIRE :

Centre d'Étude Spatiale des Rayonnements, BP 4346, 31028 Toulouse Cedex 04.